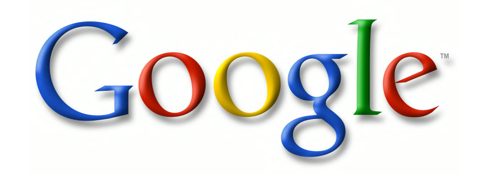
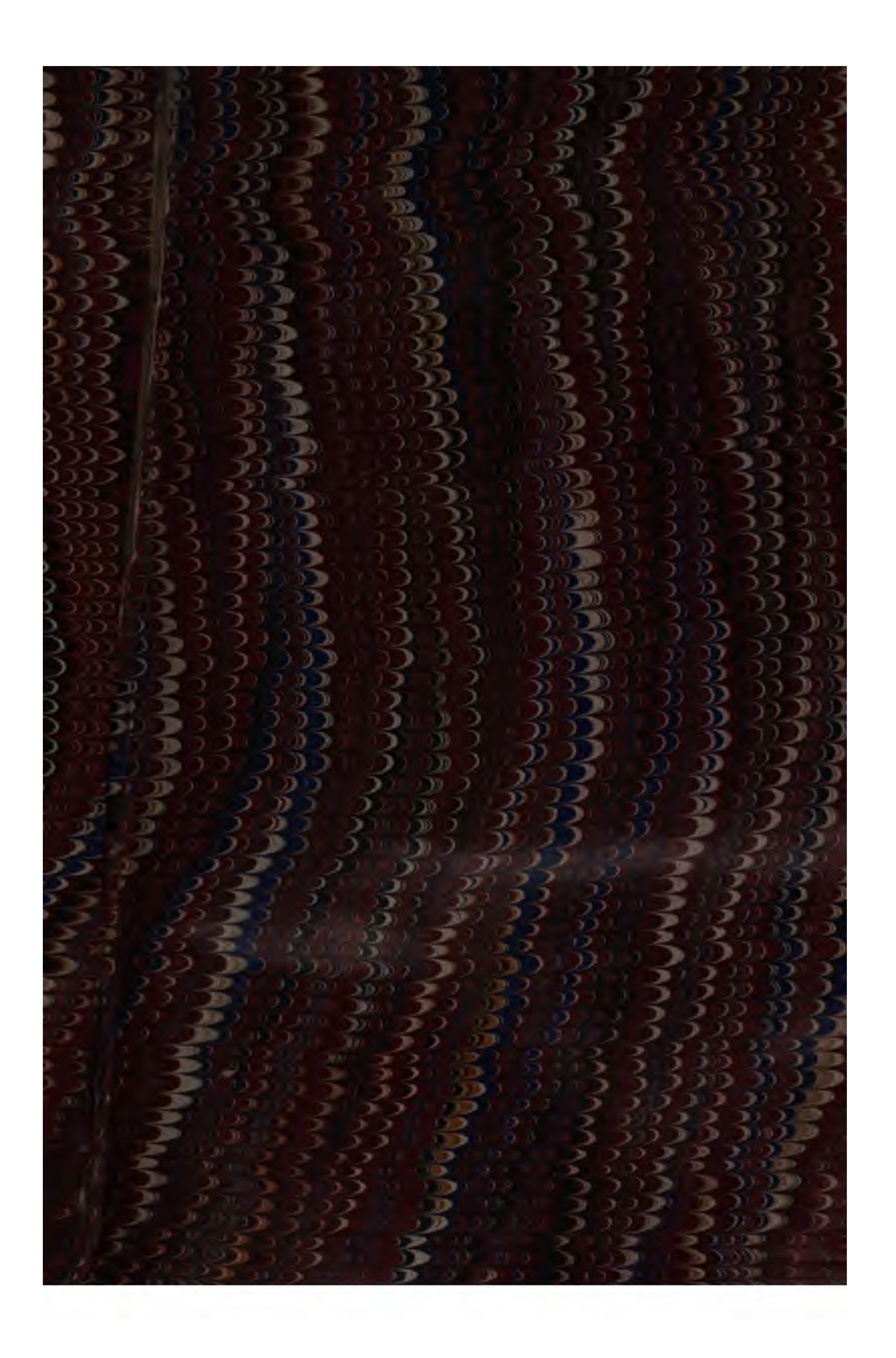





LANE MEDICAL LIBRARY STANFORD
F514 .H791 1870 STOR
Handbuch der physiologisch- und patholog
24503391154



Dr L. C. Lane

Dear Sir

Please accept this small gift as an evidence of my appreciation and esteem for you, who, in an hour when adversity and trouble seemed in-evitable and when I felt the need of some friendly hand to which I could extend my own, volunteered to stand by me. Allow me to thank you for this kind and disinterested act of yours and to wish you and yours many a merry Christmas.

Wm T. Wenzell 25.12.72

# HANDBUCH

der

Physiologisch- und Pathologisch-

# CHEMISCHEN ANALYSE.

# HANDBUCH

der

Physiologisch- und Pathologisch-

# CHEMISCHEN ANALYSE

für

Aerzte und Studirende.


Von

**Felix Hoppe-Seyler**

Doctor der Medicin, Chirurgie und Naturwissenschaften, ord. Professor der angewandten Chemie an der Universität Tübingen.


**Dritte Auflage.**

Mit 14 Holzschnitten und 1 Tafel in Farbendruck.





BERLIN 1870.

**Verlag von August Hirschwald**

Unter den Linden 68.



# Vorrede zur ersten Auflage.

Der an mich ergangenen Aufforderung, eine kurze Anleitung zur pathologisch-chemischen Analyse zu schreiben, habe ich sehr gern Folge geleistet, da das Bedürfniss einer solchen Zusammenstellung bei der Leitung zahlreicher praktischer Arbeiten im Laboratorium mir sehr fühlbar geworden war und in den vorhandenen Werken, welche über den obigen Gegenstand handeln, mehrere wichtige Methoden noch nicht berührt, oder nur angedeutet waren. Der Umfang dieser Schrift ist trotz aller Bemühung, sie kurz zu fassen, grösser geworden als es in der ursprünglichen Absicht lag. Die Pathalogie, obwohl nur als ein specieller Theil der Physiologie aufzufassen, hat so mannigfaltige Prozesse zu untersuchen, dass sie durchaus den ganzen Apparat der physiologischen Untersuchungsmethoden zur Analyse der pathologischen Prozesse bedarf und somit wurde es auch nothwendig, in dieser Anleitung die gesammten physiologisch-chemischen Untersuchungsmethoden kurz zusammen zu stellen, wenn auch der eigentliche Zweck derselben nur der pathologisch-chemischen Analyse galt. Um den Umfang des Buches nicht noch mehr zu erweitern, sind von den qualitativen Prüfungs- und quantitativen Bestimmungsmethoden bei denjenigen Stoffen, wo mehrere Methoden bekannt sind, nur diejenigen beschrieben, welche schnell ausgeführt werden können und doch hinlängliche Genauigkeit gewähren. Aus diesem Grunde ist z. B. die Methode der Bestimmung des Harnstoffes nach Heintz und Ragski unerwähnt geblieben, obwohl sie als die genaueste Bestimmungsmethode dieses Körpers allgemein anerkannt ist. Bei der Beschreibung der Eigenschaften einiger weniger Stoffe, welche in kurzer Zeit nicht zu beschaffen waren, ist jedesmal genau die Quelle angeführt, welcher die nöthigen Data entnommen sind; mit Ausnahme dieser Stoffe

Tyrosin (dessen Darstellung auf keine Weise glückte), Inosinsäure, Sarkin, Xanthin, Hypoxanthin, Xanthoglobulin, Cerebrinsäure, Schweisssäure sind alle behandelten Stoffe auf ihr Verhalten im polarisirten Lichte untersucht und ihr Einfluss auf dasselbe angegeben, wenn sie überhaupt Einfluss zeigten. Von neuen eigenen Prüfungs- und Bestimmungsmethoden sind gegeben: die Bestimmung des Albumin und des Milchzuckergehaltes durch den Polarisationsapparat, Bestimmung des Hämatingehaltes durch die Farbenintensität, Bestimmung des Fibrin, des Gewichtes der nassen rothen Blutzellen, Bestimmung des Harnstoffes und Ammoniak in eiweisshaltigen Flüssigkeiten, des Harnstoffes im Harn als Modifikation von MILLON's Verfahren und Prüfung des Harnes u. s. w. auf Gallensäuren. Wenn auch zur Prüfung einiger dieser Methoden nur kurze Zeit gestattet war, so glaube ich mich doch hinlänglich von ihrer Brauchbarkeit überzeugt zu haben.

Unter den Eigenschaften der einzelnen Körper sind die Krystallformen nur im Allgemeinen erwähnt, so weit sie eben Anhaltspunkte zur Erkennung geben können und in Holzschnitten diejenigen Krystallumrisse dargestellt, welche charakteristisch sind, wenn auch diese Stoffe noch in vielen andern Formen erscheinen können.

Die Methoden der Untersuchung gasförmiger Bestandtheile des Organismus sind in diese Anleitung nicht aufgenommen; auch die Prüfungsmethoden auf medicamentöse Stoffe sind unerwähnt geblieben; ihre Beifügung würde den Umfang dieser Anleitung verdoppelt haben. Die in vielen Hinsichten gewiss sehr mangelhafte Darstellung, bitte ich, mit Nachsicht zu beurtheilen; hinsichtlich der gegebenen Untersuchungsmethoden kann ich nur strenge Kritik und baldige Verdrängung derselben durch bessere wünschen.

Berlin, den 30. März 1858.

# Vorrede zur zweiten Auflage.

Die Anleitung zur pathologisch-chemischen Analyse, welche ich hiermit dem Publikum in der zweiten Auflage in wesentlich veränderter Form und grösserem Umfange vorlege, hat einerseits wegen wichtiger Bereicherungen, die einzelne Gebiete der physiologischen Chemie erhalten haben, besonders aber wegen einer Erweiterung des Planes, welcher dem Buche zu Grunde liegt, eine so vollständige Umarbeitung erfordert, dass ich mich veranlasst gesehen habe, dies auch in einer entsprechenden Veränderung des Titels auszudrücken.

Da ich zunächst die erste Auflage von dem Vorwurfe ermüdender, aphoristischer Kürze, einem Fehler, in welchen ein analytisches Lehrbuch nur zu leicht geräth, nicht freisprechen konnte, habe ich mich bei dieser Umarbeitung bestrebt, diesen Mangel zu beseitigen, soweit dies der Gegenstand ohne unnütze Breite zulässt.

Ein wesentliches weiteres Erforderniss schien die kurze Angabe des Vorkommens, und einer möglichst einfachen Darstellungsweise jeder der in Betracht gezogenen chemischen Stoffe sowie die der normalen Zusammensetzung der Flüssigkeiten und Organe des Körpers zu sein.

Indem ich nun ausser dieser Vervollständigung in der Beschreibung der einzelnen Stoffe und ihrer Gemenge eine ausführlichere Angabe der Prüfung der Reagentien auf ihre Reinheit und endlich eine besondere, der Schilderung der bei physiologisch-chemischen Untersuchungen häufig in Anwendung gezogenen chemischen und physikalischen Operationen gewidmete Abtheilung eingefügt habe, hoffe ich die Brauchbarkeit des Buches wesentlich erhöht zu haben.

Mit besonderer Ausführlichkeit sind in dieser erwähnten ersten Abtheilung die optischen Untersuchungsmethoden geschildert und zwar aus

zwei Gründen. Diese Methoden, welche schnelle sichere Erkennung und Bestimmung der Quantität der verschiedensten und gerade der physiologisch sehr wichtigen Körper ermöglichen, sind besonders in Deutschland noch wenig in Anwendung gezogen und ist doch sicher vorauszusehen, dass durch ihren häufigeren Gebrauch noch viele wichtige neue Thatsachen ermittelt werden. Aber man kennt auch im Allgemeinen diese Methoden noch zu wenig und es schien besonders deshalb, weil sie in keinem Lehrbuche in genügender Weise geschildert sind, von Wichtigkeit, sie ausführlich zu beschreiben.

Die Schilderungen der Albuminstoffe, des Blutfarbstoffs, der Blutanalyse und Milchanalyse, wie sie in diesem Buche gegeben sind, weichen durchaus von den Angaben anderer Lehrbücher ab, es wird aber Jedem leicht sein, nach den gegebenen Vorschriften sich von der Richtigkeit der hier beschriebenen Verhältnisse zu überzeugen; es eröffnen diese Methoden, wie es scheint, ein neues Feld für weitere physiologische und pathologische Forschung.

Die angegebenen Methoden zur Bestimmung des Haemoglobin in den §§. 224—226., der nassen Blutkörperchen in den §§. 229. und 230. und somit der ganzen Blutanalyse sind aus Mangel an Zeit bis jetzt von mir eben so wenig als die Methoden zur schnellen Bestimmung des Caseïn, Albumin, Milchzucker und der Fette der Milch, welche in den §§. 258. und 259. beschrieben sind, veröffentlicht, aber eine jede derselben ist durch mehrere vergleichende Analysen auf ihre Zuverlässigkeit geprüft. Auch die Resultate der Untersuchungen des Dr. Liebreich über das Protagon und Neurin in §. 160, sowie die des Dr. Zaleski über die Fluorbestimmung in den Knochen in §. 270. werden in kurzer Zeit ausführlicher publicirt werden.

Da auch gute Abbildungen von mikroskopischen Krystallen einen nur sehr geringen Nutzen bringen können, aber zu manchen schlimmen Verwechselungen bereits Anlass gegeben haben, habe ich sie weggelassen, dagegen hoffe ich, dass die Darstellung einiger Instrumente und Apparate in Holzschnitten sowie besonders die beigegebene Tafel in Farbendruck das Verständniss der bezüglichen Untersuchungsmethoden und Erscheinungen mehr fördern werden, als eine Beschreibung in Worten es vermöchte.

Tübingen, 14. März 1865.

**Hoppe-Seyler.**

# Vorrede zur dritten Auflage.

In dieser dritten Auflage ist der Plan des Handbuchs unverändert geblieben und sein Umfang nur ganz unbedeutend vergrössert. Zahlreiche Verbesserungen älterer Methoden sind aufgenommen, auch einige neue eingereiht und mehrere Capitel, z. B. über die Farbstoffe, über die Eiweisskörper, über die Bestimmung der Bestandtheile des Blutes und seröser Flüssigkeiten fast ganz neu bearbeitet.

An der Stelle der älteren Aequivalentformeln sind Molecularformeln, zusammengesetzt aus Atomgewichtswerthen, aufgenommen.

Die benutzten neueren Arbeiten sind, soweit es wichtig schien, in Citaten bezeichnet und die mir während des Drucks erst zugekommenen Untersuchungen in einem kurzen Nachtrage zusammengestellt.

Tübingen, 24. November 1869.

**F. Hoppe-Seyler.**

# Inhaltsverzeichniss.

## Druckfehler.

Seite 217 Zeile 5 und 9 von unten statt Fig. 5. lies Fig. 6.
„ 221 „ 5 von oben statt Fig. 5. lies Fig. 6.
„ 218 „ 9 von oben statt Fig. 6. lies Fig. 7.
„ 173 „ 6 von unten statt §. 152. lies §. 154.
„ 173 „ 3 von unten statt Flecken lies Flocken.

# Einleitung.

Eine Anleitung zu analytischen Untersuchungen kann keinen andern Zweck haben, als die chemischen Gesichtspunkte zu erläutern, welche man bei diesen Arbeiten im Auge zu behalten hat, und die Methoden zu beschreiben, nach welchen man die Untersuchungen möglichst schnell und doch sicher zu dem gesuchten Ende führt. Wenn es nun schon dem Chemiker von Fach eine höchst erwünschte Sache ist, sicher aber auch schnell bestimmte Antworten auf die für die Prüfung gestellten Fragen zu erhalten, so ist dies in noch höherm Grade für den Mediciner der Fall, welcher, wenigstens was den Praktiker anlangt, meist nicht viel Zeit mit chemischen Untersuchungen verlieren will, auch nicht verlieren darf. Es ist daher in dieser Anleitung das ganze Augenmerk darauf gerichtet, schnell ausführbare Methoden zu geben, wo sich solche bis jetzt geboten haben, doch musste dabei auch der Sicherheit der zu erwartenden Resultate genügend Rechnung getragen werden; eine Methode, welche, wenn auch schnell ausführbar, nicht unzweifelhaft sichere Resultate liefert, ist gänzlich zu verwerfen. Die Sicherheit und Schnelligkeit der Ausführung chemischer Untersuchungen hängt aber wesentlich von der Kenntniss der Eigenschaften derjenigen Körper, mit denen man arbeitet, und der technischen Fertigkeit des Arbeitenden ab. Es wird daher keiner Rechtfertigung bedürfen, dass in dieser Anleitung der eigentlichen Schilderung der Untersuchungsmethoden einige Anweisungen und Winke bezüglich der Technik der hier in Anwendung kommenden Operationen, einige Angaben über die häufiger gebrauchten Reagentien und eine ausführliche Darlegung der einzelnen im Körper der höheren Thiere bereits fertig gebildeten oder aus diesen als nächste Zersetzungsprodukte hervorgehenden Stoffe vorausgeschickt sind.

# I. Abtheilung.

# Chemische Technik, Gebrauch der Apparate.

## 1. Allgemeine chemische Operationen.

1. Die am Häufigsten bei qualitativen physiologisch-chemischen Untersuchungen zur Anwendung kommenden Operationen sind Kochen, Abdampfen, Filtriren von Flüssigkeiten, Auswaschen der Niederschläge, Trocknen und Glühen. Auch diese einfachen Proceduren erfordern Uebung und Aufmerksamkeit und es ist von der richtigen Ausführung derselben das Gelingen selbst einfacher Untersuchungen abhängig. Es mögen daher zunächst über diese Operationen einige praktische Bemerkungen hier Platz finden, die besonders das Verhalten der thierischen Stoffe bei denselben betreffen.

### Kochen und Abdampfen von Flüssigkeiten.

2. Das Kochen der Flüssigkeiten geschieht in Reagirkölbchen, Kolben, Kochflaschen, Porzellanschalen, das Abdampfen wässriger Flüssigkeiten nur in letzteren. Alkoholische Flüssigkeiten können in hinreichend hochwandigen Schalen oder besser in Bechergläsern, ätherische oder Chloroform-Lösungen nur in letzteren ohne Verlust verdunstet werden. Zum Abdampfen kleiner Mengen wässriger Flüssigkeiten sind Uhrschalen sehr geeignet. Alkoholische oder ätheri' Lösungen dürfen nur auf dem Wasserbade nie direct über der oder Weingeist-Flamme verdunstet werden, da sich ihr Dampf Flamme leicht entzündet.

Viele Flüssigkeiten, besonders zuckerhaltige, bräunen sich Kochen und Abdampfen bei hoher Temperatur, besonders übe' Feuer. Man dampft sie am Besten bei einer Temperatur von entweder direct über kleiner Flamme oder im Wasserbade man durch fleissiges Umrühren die Verdunstung des Wasser nigt. Ziemlich verdünnte Flüssigkeiten, z. B. Harne, verd am Besten zunächst über freiem Feuer bei mässigem Siede' sie concentrirter geworden sind, das Abdampfen auf

Durch gutes Umrühren vermeidet man auch möglichst das heftige Stossen und Spritzen, welches leicht eintritt, wenn sich schwere Niederschläge aus den kochenden Flüssigkeiten absetzen, z. B. beim Eindampfen bereits concentrirter Harne oder Salzlösungen über freiem Feuer.

Eiweisshaltige Flüssigkeiten sind langsam unter gutem Umschütteln oder Umrühren mit einem Glasstabe zum Kochen zu erhitzen. Selbst im Probirröhrchen tritt wegen schlechter Wärmeleitung der Eiweisscoagula leicht Bräunung eiweissreicher Flüssigkeiten ein, wenn man nicht durch Umdrehen und Schütteln die Erhitzung möglichst gleichmässig auf die ganze Flüssigkeit wirken lässt.

Zu heftige plötzliche Erhitzung durch eine heisse Flamme an einer Stelle zersprengt nicht allein fast immer die Gefässe, sondern verdirbt auch sicher die ganze Flüssigkeit, wenn sie eiweissreich ist. Will man die Braunfärbung beim Kochen eiweissreicher Flüssigkeiten sicher vermeiden, so trägt man diese in kleinen Portionen unter gutem Umrühren in bereits siedendes Wasser ein.

Wässrige oder alkoholische Flüssigkeiten, welche bei höherer Temperatur Zersetzung befürchten lassen, dampft man bei gewöhnlicher Temperatur mittelst der Luftpumpe über Schwefelsäure ein.

### Filtriren durch Asbest, Leinwand, Papier.

3. Die Trennung der Flüssigkeiten von Niederschlägen erfolgt meist mittelst Filtration durch ungeleimtes Papier. Will man letzteres als leicht zerstörbaren organischen Körper vermeiden, so bringt man einen in der Flamme vorher zum Glühen erhitzten Asbestpfropf in die Spitze eines Glastrichters und stopft ihn hier nicht zu fest vor die Oeffnung der Röhre des Trichters; sehr feinkörnige Niederschläge werden vom Asbestpfropf gut zurückgehalten. Das Filtriren durch Leinwand dient entweder zur ersten gröberen Scheidung massiger, schwerer, grobkörniger Niederschläge von den Flüssigkeiten, oder man zieht es in Anwendung bei Filtration schleimiger Flüssigkeiten, welche Papierfiltra schnell verstopfen würden (z. B. Trennung des geschlagenen Faserstoffs vom Blute). Dem Filtriren durch Leinwand kann man fast stets ein Auspressen des Niederschlags im Leinwandbeutel mit der Hand oder einer Presse folgen lassen. Um starkes Pressen anwenden zu können, bedient man sich als Einhüllung des zu pressenden Breis am Besten des aus Wolle gewobenen Oelpresstuches. Zum Auspressen von gehacktem Fleisch eignet sich besonders ein sehr starkes Netz mit engen Maschen.

Die Papierfiltra sollen ein wenig kleiner sein als die Glastrichter, für welche sie bestimmt sind; nie darf das Filter über den Rand des

Trichters herausragen, da sonst völliges Auswaschen unmöglich wird. Es ist meist zweckmässig, das Filter zu befeuchten und an die Wandung des Trichters überall anzulegen, ehe man die zu filtrirende Flüssigkeit aufgiesst. Sehr grosse Filtra, durch welche wässrige Flüssigkeiten filtrirt werden sollen, unterstützt man dadurch, dass man die Spitze derselben in ein zweites kleineres Filter stellt.

Das Aufgiessen der Flüssigkeiten ist behutsam auszuführen, damit kein Verlust durch Spritzen entsteht und nicht durch den plötzlichen Stoss das Filter zerrissen wird. Man giesst an einem senkrecht angelegten Glasstabe aus nicht zu gefülltem Gefässe hinab, so dass die Flüssigkeit am Glasstabe hinabrieselnd unter sehr stumpfem Winkel etwa die Mitte der Seitenwand des Filters trifft.

### Auswaschen der Niederschläge.

4. Das Auswaschen der Niederschläge auf dem Filter geschieht mittelst der Spritzflasche. Es ist besonders darauf zu achten, dass der Strahl der Waschflüssigkeit weder zu heftig stossend wirkt, noch die Filterwand oder den Niederschlag senkrecht trifft, da sonst das Papier zerreissen und Verspritzen der Niederschläge stattfinden kann. Man darf auch die Filtra nicht zu hoch mit Flüssigkeit füllen, insbesondere ist es rathsam, genügenden Raum im Filter leer zu lassen, wenn sehr feinkörnige Niederschläge abzufiltriren sind. Im Ganzen gilt die Regel, Niederschläge zunächst sich absetzen zu lassen, sodann zuerst die Flüssigkeit zu filtriren und endlich den Niederschlag selbst auf's Filter zu bringen, indem man ihn mit der erforderlichen Waschflüssigkeit (meist also Wasser) oder mit etwas bereits filtrirter Flüssigkeit, die man zurückgiesst, allmälig völlig auf dem Filter sammelt. In den meisten Fällen ist es zweckmässig, erst dann von Neuem Flüssigkeit auf das Filter zu bringen, wenn die vorhergehende Portion bereits das Filter passirt hat, doch ist es in einzelnen Fällen besser, das Filter stets voll Flüssigkeit zu erhalten. Um das Hineinfallen von Staub und die Verdunstung in den Filterrändern zu verhüten, bedeckt man den Trichter mit einer Glasplatte.

Sehr massige feinkörnige oder gelatinöse Niederschläge werden auf dem Filter nur sehr schwer vollkommen ausgewaschen. Hier ist es zweckmässiger, durch Decantiren, d. h. durch Abgiessen der Flüssigkeit vom Niederschlage so gut es geht, Aufgiessen einer Portion Waschflüssigkeit auf denselben, Umrühren, Absetzenlassen, Abgiessen dieser Flüssigkeit und Wiederholung dieser Procedur, die Niederschläge von gelösten Substanzen allmälig zu befreien. Man filtrirt dann die abgegossenen Flüssigkeiten und bringt nach völligem Auswaschen endlich den

ganzen Niederschlag auf's Filter. Bedeutende Beschleunigung der Filtration erreicht man durch Anwendung der Wasserluftpumpe nach BUNSEN's Vorschriften (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 148. S. 269.).

### Filterasche.

5. Es ist wohl darauf zu achten, dass auch das beste Filtrirpapier, selbst das feinste schwedische, etwas Asche (Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Kieselsäure u. s. w.) enthält. Um Filtra fast völlig aschefrei zu erhalten, extrahirt man sie mit verdünnter Salzsäure und wäscht sie darauf mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction des Waschwassers.

Durch concentrirte Mineralsäuren sowie durch starke Laugen der fixen Alkalien wird das Filtrirpapier zerstört.

### Extrahiren.

6. Das Extrahiren einer festen Masse durch eine Flüssigkeit gelingt nur dann schnell und vollständig, wenn die Masse in hinreichend fein vertheiltem Zustande der extrahirenden Flüssigkeit dargeboten wird. Sind die zu extrahirenden Körper pulverisirbar, so verwandelt man sie vor dem Aufgiessen der Flüssigkeit in ein möglichst feines Pulver; sind sie nicht pulverisirbar, so bringt man sie, wenn sie breiige, schleimige oder harzige Consistenz haben, wenn möglich erst in concentrirte, wässrige oder alkoholische Lösung und übergiesst nun unter gutem Umrühren mit der extrahirenden Flüssigkeit und verwandelt somit die Extraction in eine Fällung der nicht löslichen Substanzen. Um thierische Organe zu extrahiren, z. B. Muskeln, zerkleinert man sie vorher durch Zerreiben mit Glasstücken oder durch eine Fleischhackmaschine. Alle eiweisshaltigen Substanzen extrahirt man mit Wasser am Besten unter der Coagulations-Temperatur der Albuminstoffe und entfernt dann im Extracte das Eiweiss durch Aufkochen.

Zur Trennung der Fette u. s. w. von andern Stoffen durch Extraction ersterer mittelst Aether oder Chloroform eignen sich im Ganzen wässrige Lösungen oder Emulsionen besser als die festen Verdampfungsrückstände dieser Flüssigkeiten. Man schüttelt die Lösungen mit Aether oder Chloroform, lässt dann einige Zeit stehen und trennt die Flüssigkeiten durch Abgiessen. Ist die Aether- oder Chloroformlösung dann noch trübe, so wird sie durch Filtration meist sofort geklärt. Eiweiss- oder schleimreiche Flüssigkeiten lassen sich meist schwer mit Chloroform extrahiren, da das Letztere dann sich als Emulsion niederschlägt, deren Tröpfchen beim Stehen nicht zusammenfliessen. Durch Waschen

des Chloroformniederschlags mit Wasser lässt sich dieser Uebelstand oft beseitigen; gelingt dies nicht, so destillirt man von dieser abgegossenen Emulsion das Chloroform im Wasserbade ab, trocknet den Rückstand, extrahirt ihn dann nochmals mit Chloroform und filtrirt.

## Trocknen.

7. Nicht leicht zersetzliche Substanzen trocknet man im sogenannten Trockenschranke oder auf dem Wasserbade oder im kleinen Luftbade bei 100—120°; viele Substanzen können, ohne Zersetzung zu erleiden, selbst bei 130—140° getrocknet werden. In manchen Fällen ist es zweckmässig, die Substanzen in einer Röhre im langsamen Luftstrome, der vorher durch ein mit Chlorcalciumstücken gefülltes Rohr seines Wasserdampfes beraubt ist, zu trocknen, indem man die Röhre, welche die Substanz enthält, in ein Luftbad oder Wasserbad einlegt. Den Luftstrom erzeugt und regulirt man durch einen Aspirator.

Die Kugel des Thermometers, welches die Trockentemperatur im Luftbade anzeigt, soll ebensowenig als das Gefäss, in welchem sich der zu trocknende Körper befindet, irgendwo die Wandung des Luftbades direct berühren; beide sollen etwa in gleicher Höhe mindestens 1 Zoll hoch über dem Boden des Luftbades stehen. Die Luftbäder haben gewöhnlich zu dem Zweck, das Gefäss mit der Substanz aufzunehmen, einen metallenen Träger in der angegebenen Höhe über dem Boden des Luftbades. Ist das Gefäss, in dem sich die zu trocknende Substanz befindet, ein metallenes, so stellt man es am Besten auf ein Dreieck aus feinem Platindraht oder auf ein Stück Papier, damit nicht durch metallene Leitung das Gefäss und somit der zu trocknende Körper eine höhere Temperatur erlangt, als das Thermometer des Luftbades anzeigt. Man heizt das Luftbad langsam durch eine kleine Flamme bis auf die erforderliche Temperatur.

Filtrirpapier und andere hygroscopische Substanzen, somit auch alle pulverförmige Körper trocknet man in Gefässen, welche man noch heiss gut verschliessen kann. Insbesondere empfiehlt sich hierzu der allgemein gebrauchte Apparat, bestehend aus 2 gut aufeinander passenden Uhrgläsern und einem metallenen Halter, welcher die Ränder der Uhrgläser dicht aufeinander gedrückt hält. Man bringt die zu trocknenden Pulver oder Filter in das eine der Uhrgläser, legt das andere umgekehrt lose darauf, so dass es jedoch nicht schliesst, erhält die Substanz in den Uhrgläsern etwa $1/4$ Stunde im Luftbade bei der erforderlichen Temperatur (Filter dürfen nicht wohl über 130° erhitzt werden) öffnet dann das Luftbad, schiebt das obere Glas über das untere, so dass sie gut

schliessen, schiebt auch den Halter über und lässt den Apparat mit der enthaltenen Substanz unter einer Glasglocke über einer Schale, welche mit concentrirter Schwefelsäure oder Natronkalk halb gefüllt ist, erhalten.

Sind die zu trocknenden Körper zu voluminös, um zwischen zwei Uhrgläsern Platz zu finden, so bedient man sich mit Vortheil eines kleinen Becherglases mit aufgeschliffener Glasplatte statt der Uhrgläser.

Substanzen, welche hohe Temperatur nicht ohne Zersetzung ertragen, trocknet man bei gewöhnlicher Temperatur über concentrirter Schwefelsäure im luftverdünnten Raume. Das Trocknen erfordert hier aber, selbst wenn die Substanzen relativ grosse Oberfläche haben, meist mehrere Tage; insbesondere trocknen uncoagulirte Eiweissstoffe schwer vollständig aus. Sind die Substanzen noch sehr nass, wenn man sie auf den Recipienten der Luftpumpe bringt, so vermeide man beim Evacuiren den Siedepunkt der benetzenden Flüssigkeit zu erreichen, da beim plötzlichen, meist stossweisen Sieden leicht durch Verspritzen Verluste entstehen.

Sicherheit über völlig vollendetes Austrocknen giebt nur Wägen der Substanz, Wiederholung des Trocknens und Wiederwägen. Ist das Gewicht beim zweiten Wägen gleich dem früher gefundenen, so ist die mögliche Trockenheit erreicht.

## Glühen.

8. Substanzen, die man hohen Hitzegraden aussetzen will, sind stets vorher hinreichend zu trocknen. Man glüht dieselben im Porzellan- oder Platin-Tiegel, kleine Proben auch auf einem Stück Platinblech oder im Platinlöffel; enthalten jedoch die zu glühenden Substanzen leicht reducirbare Metalle: als Kupfer, Blei, Silber, Gold, Zinn, oder enthalten sie Jod, Brom, Phosphor, so sind alle Platingefässe zu vermeiden. Hat man auf dem Filter gesammelte Niederschläge zu glühen, so setzt man den Tiegel auf ein Stück Glanzpapier, öffnet vorsichtig das mit dem Niederschlage vorher gut getrocknete Filter, schüttet den Inhalt in den Tiegel aus, legt dann das vom Niederschlage ziemlich gereinigte Filter auf ein zweites Stück Glanzpapier, schüttet die Stäubchen, welche etwa neben den Tiegel gefallen sind, in denselben ein, faltet das Filter zusammen und legt es gleichfalls in den Tiegel. Man stellt dann den Tiegel auf oder richtiger in ein Dreieck von nicht zu schwachem Eisendraht oder besser Platindraht (nie auf einen Messing- oder Kupferträger); sehr zweckmässig ist es, in einem Dreieck von Eisendraht ein kleineres Dreieck von Platindraht auszuspannen und letzteres als Träger für den

Tiegel zu benutzen. Die Erhitzung des Tiegels darf dann nur allmälig höher und höher durch die Flamme gesteigert werden, und man hat um so sorgfältiger die heftige Erhitzung zu vermeiden, je lebhafter Gas- und Rauchentwickelung sich zeigt. Ein Auflegen des Deckels ist im Anfang zweckmässig, ebenso auch bei Veraschungen am Ende, um durch möglichste Steigerung der Hitze die letzten Spuren von Kohle, die die Wandungen des Tiegels nicht unmittelbar berühren, zu entfernen. Das Auflegen des Deckels im Anfange ist besonders wichtig um Verluste durch Zerplatzen von Krystallen (Decrepitiren) oder trockner amorpher Stoffe, Albumin, Leim u. s. w. zu vermeiden. Durch zu schnelles Erhitzen erhält man leicht Verluste an feuerbeständigen Substanzen durch die heftig entweichenden Gase; Eisenoxyd und Platin können beim schnellen Erhitzen von Hämatin und Platinsalmiak reichlich durch die Gase fortgerissen werden; Auflegen des Deckels wirkt hierfür eher schädlich als nützlich. Nach beendetem Glühen lässt man den Tiegel auf dem Dreieck ein Wenig erkalten, bringt ihn aber, falls man die geglühte Masse wägen will, noch heiss in den Schwefelsäure-Trockenapparat und lässt sie hier völlig erkalten, ehe man zum Wägen schreitet.

## Untersuchung der Krystalle.

9. Die Darstellung der Krystalle der verschiedenen krystalisirbaren Körper ist so verschiedenartig, dass sich allgemeine Regeln kaum geben lassen. Nur für die mikroskopische Untersuchung ist es von Wichtigkeit darauf aufmerksam zu machen, dass man in vielen Fällen am Besten thut die Krystalle des Körpers, die man untersuchen will, auf dem Objectträger sich selbst bilden zu lassen, da feine Krystalle auch bei vorsichtiger Behandlung beim Uebertragen auf den Objectträger meist sehr beschädigt werden. Man bringt zu dem Zwecke einen Tropfen der concentrirten Lösung der zu prüfenden Substanz auf den Objectträger, legt ein Deckgläschen auf und lässt einige Zeit an der Luft, oder wenn der Körper leicht zerfliessende Krystalle bildet, im Schwefelsäuretrockenapparate stehen, lässt nöthigenfalls von Zeit zu Zeit noch einige Tropfen der ganz concentrirten Lösung von der Seite hinzufliessen, untersucht schliesslich die gebildeten Krystalle mit dem Mikroskope, während sie allseitig von der concentrirten Lösung umgeben sind. Um bei unregelmässigen Knollen- oder Kugelformen zu entscheiden, ob sie aus Krystallen oder aus amorphen Stoffen gebildet sind, untersucht man die fraglichen Körper unter Anwendung des Polarisationsapparates und eines dünnen Gyps- oder Glimmerblättchens, welches bei gekreuzten Nicols

so unter den Objectträger geschoben ist, dass das Licht erst durchs Glimmerblättchen und dann durch die zu prüfenden Krystalle geht. Ist das Glimmerblättchen richtig orientirt, so ist das Gesichtsfeld lebhaft gefärbt und darüber befindliche Krystalle werden, wenn sie nicht dem regulären System zugehören, je nach ihrer Lage gleiche oder andere Farben haben als das übrige Gesichtsfeld, wäh end amorphe Substanzen keine Aenderung oder Färbung des Gesichtsfeldes hervorrufen. Thierische oder pflanzliche Gewebstheile zeigen jedoch sowie die nicht regulären Krystalle Doppelbrechung und lassen sich daher durch die Prüfung im polarisirten Lichte mit dem Glimmerblättchen nicht von letzteren unterscheiden. Auch solche Substanzen, welche in Wasser aufgequollen auf dem Objectträger eintrocken, zeigen während und nach dem Trocknen Doppelbrechung, da sie beim Trocknen eine unregelmässige Spannung erhalten; so zeigt es sich z. B. beim Leim. Es sind daher alle auf Krystallisation zu prüfenden Körper vor dem Trocknen während der Untersuchung zu schützen, indem man sie stets von Flüssigkeit umgeben erhält.

### Trennung durch Endosmose oder Dialyse.

10. Seitdem man in dem vegetabilischen Pergament einen der Fäulniss und der Veränderung durch die gewöhnlichsten Agentien nicht ausgesetzten zu endosmotischen Versuchen sehr gut geeigneten Stoff besitzt, hat man mehrfach die endosmotischen Vorgänge zur Trennung von Substanzen empfohlen, welche mit verschiedener Geschwindigkeit oder gar nicht durch die Poren dieses Pergamentes sich ergiessen können. Einige Stoffe, wie arabisches Gummi und Albuminstoffe sind der Diffusion kaum fähig, bringt man sie in concentrirter Lösung in eine Flasche, deren Boden abgesprengt und durch ein wasserdicht übergebundenes Stück vegetabilisches Pergament ersetzt ist, und setzt die so gefüllte Flasche in eine Schale mit destillirtem Wasser, so gehen kaum bemerkbare Spuren dieser Stoffe durch die Membran in das Wasser über. Enthält die Albumin- oder Gummilösung dagegen Salze oder im Allgemeinen der Diffusion fähige Substanzen, so treten diese, falls sie nicht vom Gummi oder Albumin durch chemische Affinität festgehalten sind, so lange in das Wasser über, bis die Concentration der äusseren wässrigen Lösung der der innern für diese Substanzen nahezu gleich geworden ist. Wenn man nun sonach im Stande ist, diffusible Körper (Krystalloïde nach Graham) von nicht diffusiblen (Colloïde, Graham) zu trennen, indem man die Mischungen beider in obiger Weise mit Wasser sich diffundiren lässt, nach einigen Stunden das Wasser aussen

in der Schale durch neues ersetzt, nach wieder einigen Stunden abermals wechselt, so können bedeutende Quantitäten der diffusiblen Substanzen aus der ursprünglichen Mischung entfernt und durch Verdunsten u. s. w. der äusseren wässrigen Lösungen für sich gewonnen werden. Man gelangt nun zwar auch bei möglichster Begünstigung schneller Diffusion nie dahin, die Salze u. s. w. völlig von Gummi, Schleim, Albuminstoffe u. dergl. zu trennen, doch werden sie wesentlich gereinigt und die Salze so wie andere diffusible Körper frei von Gummi, Albumin u. s. w. erhalten. GRAHAM, welcher diese Scheidungsmethode zuerst in umfassenderer Weise angewendet hat, nennt dieselbe Scheidung durch Dialyse*). Um recht schnelle Diffusion zu bewirken, ist 1) die Diffusionsfläche d. h. die Membran, durch welche die Diffusion stattfindet, recht gross zu nehmen, 2) die specifisch schwerere Flüssigkeit soll in der Flasche sein und diese so im Wasser aufgehängt werden, dass die Membran nicht nach innen hineingedrückt wird, 3) höhere Temperatur begünstigt die Diffusionsgeschwindigkeit ebenso wie 4) öfteres mässiges Schütteln der Flüssigkeit in der Flasche. Der Strom verlangsamt sich immermehr, je geringer der Gehalt der Mischung in der Flasche an diffusiblen Substanzen wird, man thut daher gut nach einiger Zeit den Inhalt der Flasche etwas einzudampfen und nun weiter der Dialyse mit Wasser zu unterwerfen.

---

## 2. Messungen.

### Volumenbestimmung.

11. Zur Messung der Volumina von Flüssigkeiten bedient man sich calibrirter Röhren, Cylindergläser, Kolben, Pipetten und Büretten mit aufgeätzter oder mittelst des Diamant aufgeschriebener Theilung. Die Messung mittelst der Kolben und Pipetten ist die genaueste, aber solche Messungen sind nur für einzelne bestimmte Volumina brauchbar (Literkolben, 20 Ccm. fassende Pipette u. s. w.). Zur Ausführung recht genauer Messung des Volumens einer Flüssigkeit ist genaue Markirung vom Stande des Niveau dieser Flüssigkeit erforderlich; man benutzt hierzu die untere Grenze des dicken (bei durchfallendem Lichte durch Reflexion und Brechung dunkel erscheinenden) Ringes, welcher sich an der Peripherie des Niveau durch Emporsteigen der Flüssigkeit an der Glaswandung bildet. Man liest den Stand des Niveau bei vollkommen

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 121. S. 1. 1862.

verticaler Stellung (oder Hängen) des Gefässes und bei durchfallendem Lichte ab, indem man das Auge möglichst genau im Horizonte der Flüssigkeit zu halten sucht. In Büretten bestimmt man den Stand des Niveaus am Leichtesten und Genausten durch Aufsetzen eines gut gearbeiteten ERDMANN'schen Schwimmers auf die Flüssigkeiten. Zur Abmessung von Flüssigkeiten mittelst der MOHR'schen Quetschhahnbürette füllt man dieselbe zunächst mit der betreffenden Flüssigkeit ganz an, öffnet plötzlich den Quetschhahn, so dass die hinabstürzende Flüssigkeit die Luft aus dem Kautschukrohr und der Spitze austreibt, lässt dann bis zum 0-Strich der Theilung der Bürette vorsichtig ablaufen und beginnt nun die Abmessung des gesuchten Volumens der Flüssigkeit durch vorsichtiges Ablaufenlassen derselben, unter Beobachtung der Theilung, in ein untergesetztes Gefäss.

Je zäher die Flüssigkeit ist, desto langsamer hat man dieselbe bei Abmessung bestimmter Volumina aus der Bürette ausfliessen zu lassen; man lässt dann die Bürette auch noch einige Zeit stehen und beobachtet dann, ob nicht das Niveau nachträglich in der Bürette gestiegen ist. Das nachträgliche Steigen geschieht beim Abmessen zäher Flüssigkeiten (Blut, Eiter, u. s. w.) meist in sehr bemerklichem Grade, selbst wenn man ziemlich langsam ausfliessen liess, und wenn man dann diese nachträglich an der Wandung langsam herabfliessende Quantität der Flüssigkeit nicht gleichfalls in das unterstehende Gefäss zur früher abgemessenen Quantität hinzufügen wollte, würde man durchaus fehlerhafte Volumenbestimmungen erhalten.

Ueber die Anfertigung, Calibrirung der Messröhren, Cylinder u. s. w. sowie das Nähere über das Operiren mit denselben siehe MOHR Lehrbuch der Titrirmethode, 2. Auflage, Braunschweig 1862.

Die im Handel gewöhnlich zu erhaltenden Messgefässe sind zu unterscheiden in solche, welche auf Einguss, und solche, die auf Ausguss markirt sind. Literkolben sind stets auf Einguss gestellt, d. h. ihr Inhalt bis zur Mark am Halse ist wirklich 1 Liter (MOHR fertigt jedoch Literkolben, welche 1,0012 Liter enthalten, indem er 1 Kgrm. Wasser von 17,5° darin abwiegt und das Niveau desselben am Halse durch eine Marke bezeichnet). Pipetten sind stets auf Ausguss markirt, d. h. die Pipetten fassen bis zu ihrer Marke das durch den Titre angegebene Flüssigkeitsvolumen, welches man durch Ausfliessen desselben in ein anderes Gefäss erhält, ausser dem Quantum Flüssigkeit, welches beim Ausfliessenlassen an der Glaswandung haftet. Die Büretten sind ebenso wie die Pipetten calibrirt.

Genaue volumetrische Bestimmungen erfordern auch Beobachtung

der Temperatur der Flüssigkeit bei der Abmessung, da dieselbe Masse Flüssigkeit je nach der verschiedenen Temperatur, bei der man sie untersucht, verschiedenes Volumen einnimmt. Man darf nun bei den hier in Betracht kommenden Flüssigkeiten annehmen, dass sie annähernd durch Erhöhung der Temperatur gleiche Ausdehnung erfahren als destillirtes Wasser. In der Tabelle I. (siehe Anhang) giebt die Columne A. die Werthe, mit denen man ein bestimmtes Volumen zu dividiren hat, um das Volumen zu erhalten, welches dieselbe Masse Flüssigkeit bei 0° haben würde, z. B. 1000 Ccm. Flüssigkeit bei 20° abgemessen sind bei 0°

$$= \frac{1000}{1,00157} \text{ also } = 998,43 \text{ Ccm.}$$

## Wägung.

12. Die Construction guter chemischer Wagen, ihre Prüfung auf Richtigkeit und Empfindlichkeit sind in den verbreitetsten Lehrbüchern der Physik in genügender Ausführlichkeit besprochen und es kann hier um so mehr eine Darlegung dieser Dinge unterbleiben, als für physiologisch-chemische Untersuchungen an die Wage keine andere Anforderung gemacht wird als bei anderen chemischen Arbeiten; daher mögen nur einige stets zu beherzigende practische Regeln hier Platz finden.

Möglichst geringe Belastung, Vermeidung von Stössen, Stau' oxydirenden Gasen und Wasserdampf, vorsichtiges Lösen und Schlie der Arretirung beim Wägen sind die wesentlichsten Vorsichtsmassre durch welche der Wage ihre Empfindlichkeit erhalten bleibt. Die ist stets arretirt zu halten ausser in der einzelnen Probe beim \ selbst. Während des Auflegens der zu wägenden Gegenstände ur wichte darf die Arretirung nie gelöst sein.

Feine chemische Wagen befinden sich stets in einen G und die vordere Thür soll bei der Wägung, wenn es angeht, öffnet werden, die seitlichen Thüren nur bei arretirter Wage. fässe, in denen Substanzen gewogen werden, sollen möglichst und die Grösse der Totalbelastung der Wage darf sich mögl der grössten erlaubten Belastung (gewöhnlich 100 bis 200 g ist letzteres unvermeidlich, so ist die Arretirung besonders nur auf kurze Zeit zu lösen.

Die Gewichte (nur Grammgewichte sind gebräuchl mässig) dürfen nur mit der Pincette, nie mit den Fin transportirt werden. Es ist zweckmässig, die Gewichte (rechte), die zu wägende Substanz auf die andere (lin'

legen. Hat man die Wägung beendet, so addire man zunächst nach den fehlenden Gewichten im Gewichtskasten das Gewicht der Substanz und controlire dann, indem man vorsichtig die Gewichte von der Wagschale abnimmt und in ihr Kästchen zurückbringt. Die Belastung darf auf der Wage nicht längere Zeit stehen bleiben, am Wenigsten einseitige Belastung.

Die Gefässe sind vor dem Wägen sorgfältig zu trocknen, dürfen aber erst nach vollständiger Abkühlung gewogen werden. Heisse Körper erscheinen wegen der an ihnen aufsteigenden erwärmten Luftströme leichter als sie sind.

Flüchtige Stoffe, auch Wasser enthaltende Körper, sowie hygroscopische vorher getrocknete Substanzen dürfen nur in verschlossenen Gefässen gewogen werden (vergl. §. 7.).

Grössere Lasten wägt man am Genauesten auf guten Decimalwagen. Hierzu empfehlen sich besonders die SCHOENEMANN'schen Wagen. Will man auf denselben die möglichste Genauigkeit erreichen, so verfährt man nach dem Princip der indirecten Wägung, welches bei sehr accuraten Wägungen auf feinen chemischen Wagen gleichfalls häufig in Anwendung gezogen wird; man wägt erst den zu wägenden Körper, entfernt nach der Arretirung der Wage letzteren und setzt an seine Stelle Gewichte, bis diese denen der andern Schale das Gleichgewicht halten.

**Bestimmung des spec. Gewichts von Flüssigkeiten durch Aräometer.**

13. Ein fester Körper in eine Flüssigkeit gebracht, sinkt in derselben, wenn er geringeres spec. Gewicht besitzt, soweit ein, bis das Gewicht des durch ihn verdrängten Flüssigkeitsvolumen gleich seinem Gewichte ist. So giebt nun auch die Tiefe des Einsinkens des Aräometer an, ein wie grosses Volumen der Flüssigkeit verdrängt werden muss, um dem constant bleibenden Gewichte des ganzen Aräometer die Wage zu halten.

Man bestimmt den Grad des Einsinkens nach der Scala, welche die Spindel des Aräometers trägt, indem man das Instrument in eine Flüssigkeit, welche mindestens so tief als das Aräometer hoch und etwas breiter als der Durchmesser des Körpers vom Aräometer ist, vorsichtig einsinken und darin schwimmen lässt. Die Scala eines zweckmässig eingerichteten Aräometers giebt dann direct das spec. Gewicht der Flüssigkeit an, wenn man untersucht, bei welchem Theilstrich der Scala das Niveau der Flüssigkeit die Spindel des schwimmenden Aräometers schneidet.

Ist das Aräometer an der Oberfläche fettig, so hängen sich Luft-

blasen an den eingetauchten Theil und heben es, oder Flüssigkeitstropfen an den das Niveau überragenden Theil der Spindel und drücken es hinab. Beide Fehler sind zu vermeiden, auch darf das Instrument während des Ablesens die Wandung des Gefässes nicht berühren.

Die zur Untersuchung des Harns gebräuchlichen Aräometer, Urometer oder Urinprober genannt, erlauben wegen des geringen Durchmessers ihrer Spindel genauere Bestimmung des spec. Gewichtes als die gewöhnlichen Aräometer; man kann an ihnen die dritte Decimalstelle des spec. Gewichts noch direct ablesen.

Die käuflichen zu Harnuntersuchungen bestimmten Aräometer sind vielfach unrichtig. Man hat zunächst darauf zu sehn, dass die Spindel möglichst genau cylindrisch ist und die Zwischenräume zwischen den einzelnen Theilstrichen nicht einander gleich sind, sondern sich umgekehrt verhalten, wie die spec. Gewichte, welche die angrenzenden Theilstriche anzeigen. Man prüft die Richtigkeit des Aräometers, indem man es im destillirten Wasser schwimmen lässt und dann in einer spec. schwereren Flüssigkeit, deren spec. Gewicht man mit einem corrigirten Aräometer oder mit dem Picnometer (vergl. den folgenden §. 14.) bestimmt hat. Wenn die Temperatur der Flüssigkeiten in Berücksichtigung gezogen ist, lässt sich dann die Richtigkeit des Instrumentes sicher ermessen.

Die Aräometerspindeln sind gewöhnlich für Flüssigkeiten von 15 bis 17° angefertigt und eine Correction ihrer Angabe dann nur nöthi wenn die Temperatur der mit ihnen untersuchten Flüssigkeiten hier mehr als einige Grade abweicht. Ist dagegen das Aräometer für Flüs keiten von 0° oder 8° bestimmt, so wird bei vielen Untersuch mit demselben die Correction nöthig, die man ausführt, indem ma abgelesene spec. Gew. der Flüssigkeit durch das spec. Gew. des W bei dieser Temperatur dividirt (vergl. im Anhange Tabelle I. Colum wäre z. B. bei 22° an einem solchen Instrumente das spec. ( 1,043 abgelesen, so würde die Correction dies in $\frac{1,043}{0,99801}$ = umändern.

### Bestimmung des spec. Gewichts von Flüssigkeiten im Pi

14. Im Picnometer bestimmt man das Gewicht eines ab Volumen Flüssigkeit und berechnet das spec. Gewicht du chung dieses Gewichtes mit dem eines gleichen Volume Wassers von derselben Temperatur. Diese Methode der s bestimmung ist die genauste, besonders wenn man die U

dem von GEISSLER construirten Fläschchen, welches mit einem Thermometer versehen ist, vornimmt.

Zur Ausführung dieser Bestimmung ist zuerst das Gewicht des leeren und trocknen Picnometer zu ermitteln, dann ist dasselbe mit ausgekochtem destillirtem Wasser ganz zu füllen, etwaige Luftbläschen schnell zu entfernen, das Thermometer einzusetzen, die Oberfläche des Fläschchens mit Leinwand und Papier (nöthigenfalls nach Abspülen mit Wasser) schnell zu trocknen, ohne es hierbei mit der Hand zu erwärmen, endlich die Kappe auf das Capillarröhrchen aufzusetzen und zugleich die Temperatur am Thermometer abzulesen, einen etwa herabgelaufenen Tropfen abzutrocknen und nun zu wägen. Man giesst dann das Wasser aus und trocknet das Fläschchen, Thermometer u. s. w. sorgfältig, füllt das Fläschchen mit der Flüssigkeit, deren spec. Gewicht bestimmt werden soll, in der angegebenen Weise, setzt das Thermometer ein, trocknet aussen gut ab, setzt die Kappe auf das Capillarrohr, liest die Temperatur ab und wägt. Zieht man das Gewicht des Picnometer von den beiden gefundenen Gewichten, 1) des Picnometer mit Wasser und 2) des Picnometer mit Flüssigkeit ab, so erhält man die Gewichte gleicher Volumina von Wasser und von der zu untersuchenden Flüssigkeit und wenn beide Bestimmungen von derselben Temperatur vorgenommen waren, so giebt das Gewicht der Flüssigkeit dividirt durch das Gewicht des gleichen Volumen Wasser das spec. Gewicht jener Flüssigkeit. Meist werden jedoch die Füllungen und Wägungen des Picnometer mit Wasser und mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen und das Gewicht des Wassers, welches das Picnometer füllt, ist entsprechend den Temperaturen, bei denen das Gewicht der Flüssigkeiten bestimmt wurde, zu corrigiren. Ist z. B. das Gewicht des Wassers, welches das Picnometer bei 21° füllt, zu 24,1080 grm. gefunden und ferner das Gewicht einer Flüssigkeit, welches das Picnometer bei 12° füllt, bestimmt, so ist zunächst zu berechnen, wie gross das Gewicht Wasser ist, welches das Picnometer bei 12° füllen würde. Tab. I. Col. B. im Anhange giebt die spec. Gewichte des Wassers für die verschiedenen Temperaturen; bei 21° ist dasselbe 0,998228, bei 12° dagegen 0,999686, hiernach ist das Gewicht des Wassers, welches bei 12° das Picnometer füllen würde, $= \frac{0,999686}{0,998228} \cdot 24,1080 = 24,1432$. Durch dies Gewicht sind nun die Gewichte der bei 12° dieses Picnometer füllenden Flüssigkeiten zu dividiren und die spec. Gewichte der letztern zu erhalten. Es ist selbstverständlich, dass mit dem Picnometer auch die Gewichte von festen

Flüssigkeiten, welche jene Theilchen ... Milch, Bier u. s. w. ...

... für das NICHOLSON'sche Aräometer ... genaue Resultate; doch ist ihr Ge... ... Flüssigkeiten, wie Bier, Milch ... die oben genannten Instrumente ... Gewichte dieser Flüssigkeiten im

## 2. Optische Untersuchungsmethoden.

### Spectral-Untersuchungen.

#### Der Spectralapparat.

... KIRCHHOFF und BUNSEN über die ... Spectra glühender Dämpfe der Al... ... grossartigen Resultate, zu welchen ... den FRAUNHOFER'schen Linien ... die Auffindung mehrerer bis d... ... durch das Licht, welches ... das Interesse der Physiker ... Anspruch genommen, dass man ... Forschung mit diesem neuen ... Thatsachen zu ermitteln trachtet.

... dienenden Apparate haben ... erhalten. Fig. 1. stellt einen ... vielfach benutzt wird, dar. Er ... 1) einem durch eine Schraube ... angebracht an einem Ende des Tu... ... (Collimator) eine achromatische Linse ... von der Spalt befinden soll, trägt; 2) das dur... ... Licht wird durch den Collimator parallel gem... ... Prisma gewollen; 3) in diesem Prisma gebroche... Spectrum aufgefangen, werden die Lichtstrahlen in das astron... ... gewöhnlich 6–8malige Vergrösse... ... zum Auge des Beobachters. 4) ... eine feine durch eine

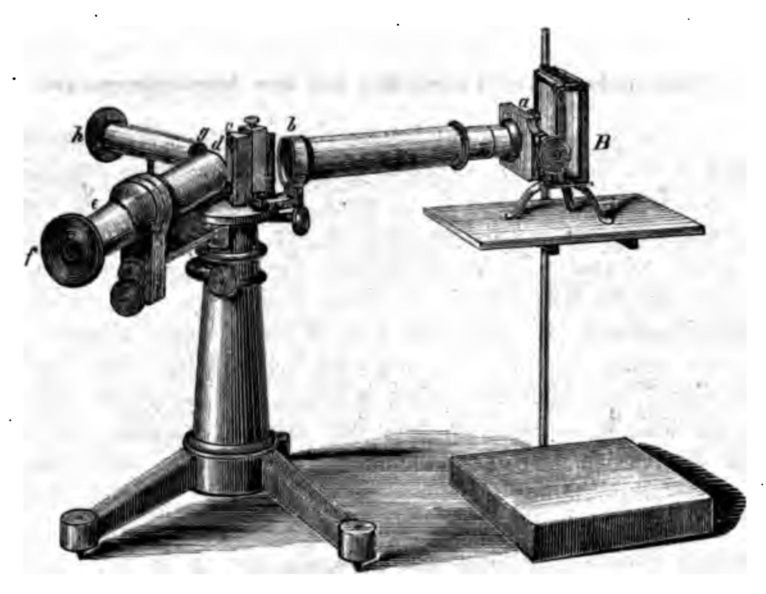



Fig. 1.

leuchtende photographirte Scala auf Glas. Ist diese beleuchtet, so stellt ihr Bild von der dem Fernrohre zugekehrten Fläche des Prisma **c** als Spiegel reflectirt sich dem Auge des Beobachters bei **f** dar und zwar horizontal das Gesichtsfeld im Fernrohre theilend.

Neuerdings sind zuweilen 2 oder mehr Prismen im Spectralapparate combinirt angewendet, um eine grössere Dispersion des Spectrum zu erhalten. Für physiologisch-chemische Untersuchungen ist diese Verbreiterung des Spectrum wohl fast immer ohne Nutzen, insbesondere bei Untersuchung der Absorption der Lichtarten durch Farbstoffe. Hat das Prisma eine Neigung seiner Flächen von etwa 60° und besteht es aus stark lichtzerstreuendem Glase, so wird es für jetzt allen Anforderungen für physiologisch-chemische Zwecke genügen.

Um den Apparat richtig einzustellen, entfernt man zunächst das Prisma **e** und sieht in der Richtung von **b** nach **a** durch das erste Rohr bei mässig geöffnetem Spalte; man zieht nun das Rohr mit dem Spalte so weit aus, bis die Ränder des letzteren ganz scharf begränzt erscheinen. Dann stellt man das Fernrohr **de** so ein, dass man sehr weit entfernte Gegenstände recht deutlich dadurch erkennt, setzt darauf das Prisma wieder an seine Stelle und schiebt bei Beleuchtung der Scala **h** diese mit ihrem Rohre so weit ein, bis die Theilung der Scala bei der Beobachtung durch das Fernrohr möglichst scharf erkannt wird.

## Untersuchung von Farbstoffen mit dem Spectralapparate.

16. Die zu prüfenden Farbstoffe sind in womöglich concentrirter Lösung in ein Gefäss mit zwei planparallelen Wandungen aus Spiegelglas zu bringen; Fig. 1. auf S. 17. stellt ein solches Gefäss **B** vor dem Spectralapparate dar. Zur Untersuchung der Flüssigkeit stellt man den mit einem schwarzen Tuche überdeckten Spectralapparat so auf, dass entweder directes Sonnenlicht von einem Heliostaten oder starkes zerstreutes Tageslicht oder das Licht einer hellbrennenden Oellampe in das Spectrum zerlegt im Fernrohre möglichst hell sichtbar wird; durch das Licht einer Kerze oder besser einer Oellampe mit Glascylinder beleuchtet man die Scala **h**, so dass auch deren Bild deutlich erkennbar sich mitten durch das Gesichtsfeld im Fernrohre hinzieht. Jetzt stellt man den mit der Farbstofflösung gefüllten Glaskasten dicht vor den Spalt, so dass das Licht senkrecht durch die Glasplatten dieses Gefässes und die enthaltene Flüssigkeitsschicht hindurchgeht, ehe es in den Spalt eintritt. Beobachtet man dann das Spectrum durch das Fernrohr, so wird ein grösserer oder geringerer Theil desselben fehlen und es ist mittelst der Scala leicht zu bestimmen, welche Theile desselben durch die Lösung abgehalten werden. Verdünnt man darauf die Farbstofflösung mit Wasser oder einem andern farblosen Lösungsmittel, so werden bei wiederholter Untersuchung neue Partien des Spectrum sichtbar werden und bei weiter fortgesetzter Verdünnung wird allmählich das ganze Spectrum sich entfalten. Es zeigt sich nun hierbei, dass nur einige Farbstoffe bei weiterer Verdünnung ihrer Lösungen das Spectrum allmählich allseitig oder einseitig weiter und weiter sich entwickeln lassen, während eine grosse Anzahl von Farbstoffen und gerade diejenigen, welche die lebhaftesten Farben zeigen, bei der Verdünnung ein discontinuirliches Spectrum erscheinen lassen, indem sie für bestimmte Stücke des Spectrum sehr kräftige und für nahe dabeiliegende Spectralabschnitte sehr schwache absorbirende Kraft besitzen. Bei gewissen Verdünnungen erscheinen dann ein oder mehrere schmale oder breitere Absorptionsstreifen, auch Spectralbänder genannt, deren Lage und Ausdehnung durch die Scala am Einfachsten bestimmt und mit den FRAUENHOFER'schen Linien des Sonnenspectrums verglichen werden können.

Durch solche Absorptionsstreifen sind die Lösungen des Blutfarbstoffs, einiger seiner Zersetzungsproducte, des Harnfarbstoffs, des Indigo und Chlorophyll besonders gut charakterisirt (vergl. 131. 134. 157.).

**Untersuchung der Aschen mittelst des Spectrum.**

17. Alle organischen Bestandtheile des Thierkörpers geben in der Spiritusflamme oder der Flamme des BUNSEN'schen Brenners verbrannt Licht, welches durch den Spectralapparat in ein continuirliches Spectrum, wie es der Kohlenstoff selbst bei mässiger Glühhitze liefert, zerlegt wird. Nur die Aschenbestandtheile zeigen ein charakteristisches Verhalten, wenn man dieselben von Kohle sorgfältig gereinigt in die Flamme bringt und das von ihnen ausgehende Licht prüft.

Das zum Oehr umgebogene Ende eines feinen Platindrahtes wird erst in der Flamme des Brenners ausgeglüht, bis es keine leuchtende Flamme mehr ausgiebt, dann schmilzt man in das Oehr eine Perle von der Asche ein, indem man mit dem befeuchteten Drahte etwas von der Asche aufnimmt und an der Oberfläche der Flamme trocknet und etwas sintern lässt. Man stellt nun, wie es Fig. 2. zeigt, vor dem Spalte **a**

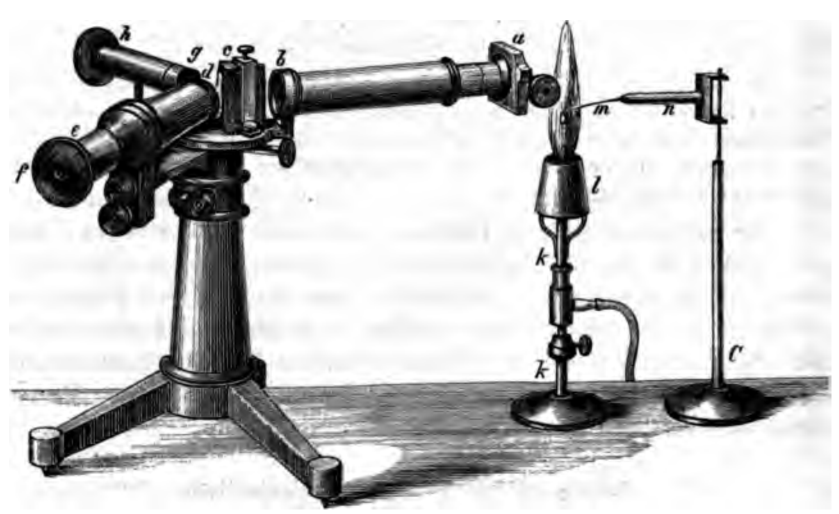



Fig. 2.

des Spectralapparates etwa 5 bis 10 Cm. davon entfernt einen BUNSEN'schen Gasbrenner **k k** mit nicht leuchtender Flamme und mit Schornstein **l** versehen so auf, dass 1) die obere Grenze des Schornsteins etwa 2 bis 3 Cm. tiefer als das untere Ende des Spaltes steht und 2) bei verschlossenen Luftlöchern des Brenners (also hellem Leuchten seiner Flamme) ein möglichst strahlendes Spectrum im Fernrohre sichtbar ist. Man öffnet wieder die Luftlöcher am Brenner, nachdem man die richtige

Stellung desselben ausfindig gemacht hat, beleuchtet die Scala in **h** am Spectralapparate und bringt nun die Aschenprobe am Platindrahte **m**, welche durch ein Glasröhrchen **n** am Stative **C** befestigt ist, in die Flamme, während man durch das Fernrohr beobachtet. Es wird in allen Fällen ein discontinuirliches Spectrum erscheinen, welches stets mehr oder weniger stark leuchtend die gelbe Natriumlinie enthält. Fast in allen Fällen wird sich daneben auch die rothe Kaliumlinie zeigen. Man bestimmt nun die Lage der vorhandenen Linien nach der Scala und findet dann die Lage dieser Linien im Sonnenspectrum, wenn man Sonnenlicht an Stelle des Brennerlichtes in den Apparat eintreten lässt und die Lage der FRAUENHOFER'schen Linien an der Scala des Apparates abliest. Statt dessen kann man reines Chlorkalium, Chlorcalcium u. s. w. jedes für sich am reinen Platindrahte in die Flamme des Brenners bringen, die Lage der erscheinenden Linien auf der Scala notiren und damit die Ergebnisse der Aschenprüfung vergleichen. Die angefügte Tafel in Farbendruck giebt die Lage der Linien für die Metalle Kalium, Natrium, Lithium, Calcium, im Vergleiche mit den FRAUENHOFER'schen Linien des Sonnenspectrums.

Die von Cäsium, Rubidium, Thallium, Barium, Strontium ausgestrahlten Spectra haben für physiologische und pathologische Untersuchungen noch keine Bedeutung. Man findet dieselben in FRESENIUS Anleitung zur qualitativen Analyse 12. Aufl., sowie in fast allen neueren Compendien der anorganischen Chemie in Farbendruck dargestellt.

An grösseren Spectralapparaten befindet sich vor der obern Hälfte des Spaltes ein dieselbe deckendes kleines Prisma, welches gleichzeitige Beobachtung einer zweiten, seitlich gestellten Flamme oder des Sonnenlichtes gestattet, indem deren Strahlen durch das Prisma gebrochen in den Spalt eintreten und im übrigen denselben Weg verfolgen als die der erstern Flamme: Es erscheint dann das Spectrum der einen Flamme über, das der andern unter der Scala.

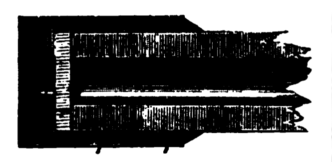
### Untersuchung der Circumpolarisation.

18. Während kein einziger in einiger Flüssigkeit gelöster oder selbst flüssiger unorganischer Körper Circumpolarisation zeigt und unter den organischen Stoffen von einfacherer Zusammensetzung nur seh wenige (z. B. Baldriansäure, Amylalkohol) diese Eigenschaft in gering Grade besitzen, findet man unter den organischen Stoffen von hoh Moleculargewichte, welche theils die thierischen Gewebe constituir theils die hauptsächlichsten Bestandtheile der thierischen Säfte bild eine sehr grosse Anzahl circumpolarisirender Körper (Zuckerarten, L

Eiweissstoffe etc.). Hat man somit einerseits durch die Beobachtung der Circumpolarisation ein schnell anwendbares Mittel, um über die Anwesenheit oder das Fehlen gewisser Gruppen von Stoffen in den zu prüfenden Flüssigkeiten Aufschluss zu erhalten, so ergiebt ferner die Bestimmung der spec. Drehung eines Körpers unter dem Einflusse gewisser Agentien auf diesen Körper eins der sichersten und feinsten Hülfsmittel zur Unterscheidung chemischer Stoffe von einander sowie zur Beurtheilung der Veränderungen, welche diese Körper unter der Einwirkung gewisser Processe erfahren. Endlich dient die Bestimmung der Circumpolarisation zur schnellen Feststellung des Gehaltes einer Flüssigkeit an dem einen oder andern Körper, als Harnzucker, Albumin. Die Beobachtung der Circumpolarisation erfordert kaum eine Minute Zeit und bedingt bei einiger Vorsicht keinen Verlust der zu prüfenden Flüssigkeit.

Ein Hauptterforderniss für diese Untersuchung ist, dass die Lösungen klar, durchsichtig und möglichst farblos sind; schwach gelbe Färbung thut keinen erheblichen Eintrag an Genauigkeit, wohl aber rothe oder braune Färbung. Die einzelnen zur Entfärbung und Klärung anwendbaren Agentien werden bei den einzelnen Untersuchungen auf Harnzucker, Gallensäuren, Albumin angegeben werden.

Mit der zu prüfenden Lösung füllt man die Untersuchungsröhre, deren Länge man nach der Klarheit und Tiefe der Färbung der Flüssigkeit auswählt. Da die Bestimmung um so genauer ausfällt, je länger die vom Lichte durchwanderte Flüssigkeitsschicht ist, wählt man eine Röhre von möglichster Länge, nach deren Füllung aber beleuchtete Gegenstände beim Hindurchsehen durch die Flüssigkeitsschicht in der Röhre scharf unterschieden werden können. Röhren von 1, 2 und $\frac{1}{2}$ Decimeter Länge des in der Röhre eingeschlossenen Raumes sind die gewöhnlich zu diesen Untersuchungen benutzten und zweckmässigsten. Fig. 3. stellt ein solches Rohr zum Theil im Durchschnitte dar. Die



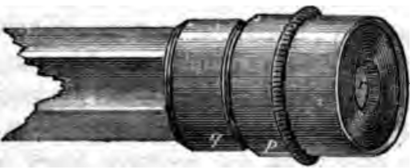


Fig. 3.

Kappen aus Metall, welche auf die Enden der Röhre aufgeschraubt sind, haben eine etwa 5 mm. weite runde Durchbohrung und drücken durch einen eingelegten Kautschukring eine runde Glasplatte gegen den gerade

abgeschliffenen Rand der Röhre; sie dürfen nicht zu fest aufgeschraubt werden.

Als Lichtquelle für diese Beobachtungen dient am Besten eine mit Rüböl oder Steinöl gespeiste Lampe mit circulärem Dochte und in der Flamme eingeengtem Glascylinder. Um nach allen übrigen Seiten als der dem Circumpolarisationsapparate zugekehrten das Licht abzuhalten, umgiebt man die Flamme und Glascylinder noch mit einem aussen geschwärzten Thoncylinder, welcher nur durch einen runden seitlichen Ausschnitt Licht in den Polarisationsapparat sendet.

### Polaristrobometer.

19. Von den verschiedenen Instrumenten, die zur Messung der Circumpolarisation des Lichtes angewendet sind, verdienen vor allen übrigen den Vorzug für physiologische und pathologische Zwecke 1) das SOLEIL'sche Saccharimeter, besonders für diese Zwecke modificirt von VENTZKE und vom Verf. 2) das Polaristrobometer von WILD. Viel einfacher, billiger und für gröbere Bestimmungen ausreichend ist das Instrument von MITSCHERLICH. Dies letztere besteht (Fig. 4.) aus einem feststehenden NICOL'schen Prisma in **a**, einer planconvexen Glaslinse in **b** und einem drehbaren NICOL'schen Prisma **c**. Das erste Prisma polarisirt das Licht, mit dem zweiten untersucht man die Lage der Polarisationsebene des von der Linse kommenden Lichtes; das zweite Prisma befindet sich deswegen im Centrum eines in Grade getheilten Kreises **dd**, in welchem es mittelst einer Handhabe **e** wie die Axe in einem Rade gedreht werden kann. Ein am Prisma befestigter Zeiger **f**, wo möglich mit Nonius versehen, dient dazu, die Drehung des Prisma an der Kreistheilung beobachten zu lassen.

Zur Ausführung einer Beobachtung stellt man den Apparat mit dem Tubus, welcher das erste Prisma enthält, dicht an die Lampe, so dass das Licht durch das erste NICOL'sche Prisma, die Linse, das zweite Prisma und zum Auge des Beobachters an demselben gelangt. Ist der Apparat gut eingestellt, so wird ein verticaler schwarzer Streif das umgekehrte Bild der Flamme, welches die Mitte des Gesichtsfeldes einnehmen soll, in 2 gleiche Theile trennen, wenn der Zeiger an der Kreistheilung auf 0° oder 180° gestellt ist. Bei jeder anderen Stellung dieses Zeigers ist der schwarze Streif (das Zeichen, dass beide Nicols gekreuzte Stellung haben) entweder gar nicht oder wenigstens nicht in der Mitte des Gesichtsfeldes sichtbar. Man legt nun die mit der zu prüfenden Flüssigkeit gefüllte Röhre zwischen Linse und zweites Prisma so auf die dafür vorhandenen Träger, dass das Lampenlicht von der

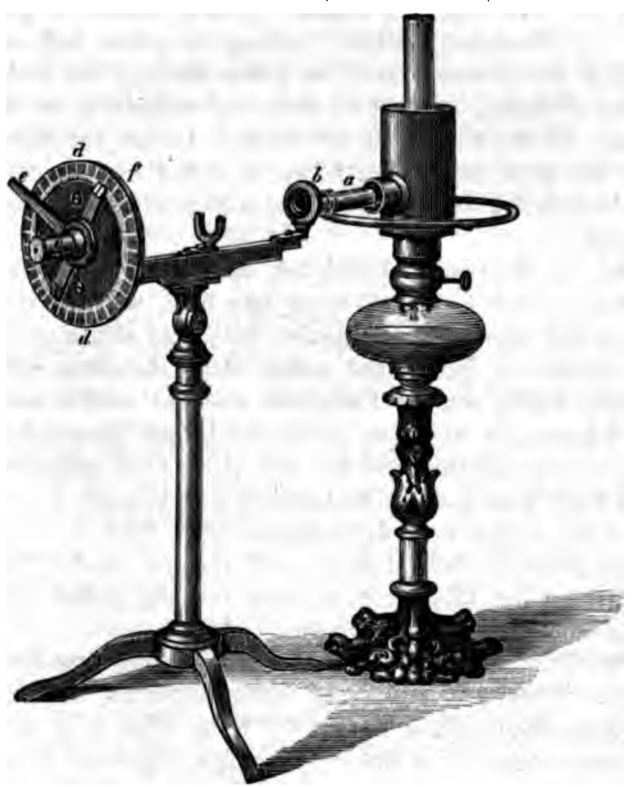



Fig. 4.

Linse kommend durch die Länge der Röhre zum zweiten Prisma und dem Auge des Beobachters gelangt. Ist auch jetzt noch der schwarze Streif in der Mitte des Gesichtsfeldes, während der Zeiger auf 0° steht, so ist die untersuchte Flüssigkeit nicht circumpolarisirend, ist er aber entweder seitlich verschoben oder bei keiner Drehung des zweiten Prisma aufzufinden, so ist im ersteren Falle schwache, im zweiten starke Circumpolarisation damit erwiesen. Man wird dann nicht mehr allein Hell und Dunkel zu unterscheiden haben, sondern es tritt bei verschiedener Einstellung des zweiten Nicol farbiges Licht auf, dessen Färbung in bestimmter Folge mit der Drehung des Prisma sich ändert. Ist bei irgend einer Stellung des Prisma der schwarze Streif noch zu finden, so wird auf seiner einen Seite rothes, auf der andern blaues Licht bemerkbar sein; man dreht das Prisma jetzt bis der Streif wieder in der Mitte des Gesichtsfeldes steht und liest ab, welche Stellung der

Zeiger an der Gradeintheilung angiebt. Er zeigt in Graden ausgedrückt die durch die Flüssigkeit bewirkte Drehung für gelbes Licht an.

Ist aber der schwarze Streif bei keiner Stellung des analysirenden Nicol mehr zu finden, oder ist er breit und undeutlich, so dreht man das Prisma, bis der Uebergang des farbigen Lichtes aus Blau in Roth gerade in die Mitte des Gesichtsfeldes zu stehen kommt; es ist dann gleichfalls durch den Zeiger angegeben, wie gross die Drehung ist für gelbes Licht.

Besitzt die untersuchte Flüssigkeit eine gelbe, rothe oder bräunliche Farbe, so wird der dunkle Streif sehr breit, weil das violette und blaue Licht der beleuchtenden Flamme, welche an sich hinsichtlich der Intensität hinter dem gelben und rothen Lichte derselben weit zurückstehen, dann kräftig von der Flüssigkeit absorbirt werden und nun an den Stellen kein Licht erscheinen, wo bei gleich stark circumpolarisirenden aber farblosen Flüssigkeiten violettes und blaues Licht aufgetreten wäre. In diesem Falle kann man die Bestimmung noch ziemlich genau machen, wenn man den an das rothe Licht angrenzenden Theil des dunklen Gebiets in die Mitte des Gesichtsfeldes stellt und nun an der Theilung des Kreises die von der Flüssigkeit bewirkte Drehung abliest. Auch hier gilt die angezeigte Drehung für gelbes Licht.

20. Die Benutzung dieser Beobachtung zur quantitativen Bestimmung von Zucker, Albumin u. s. w. wird weiter unten bei Abhandlung der Bestimmungsmethode dieser Körper für Harn, Blut u. s. w. aus einander gesetzt werden, hier mögen nur einige allgemeine Bemerkungen Platz finden. Die Circumpolarisation kann bekanntlich eine rechtsseitige oder linksseitige sein, man bezeichnet die erstere durch ein +, die zweite durch ein — vor der beobachteten Zahl der Grade. Eine rechtsdrehende Flüssigkeit bewirkt im obigen Apparate, dass der Beobachter das zweite Nicol'sche Prisma nach rechts drehen muss, um den schwarzen Streif oder den Uebergang aus Blau in Roth in die Mitte des Gesichtsfeldes zu bringen, wenn der Zeiger vorher auf 0° gestanden hatte; eine Linksdrehung erfordert den Nicol nach links zu drehen, um dasselbe hier zu erreichen. Eine starke Rechtsdrehung lässt die Farben in der Folge von Blau nach Roth beim Rechtsdrehen des Nicol erscheinen, bei starker Linksdrehung ist auch die Folge der Farben die gleiche beim Drehen des Nicol nach links.

Um die specifische Drehung eines Körpers zu bestimmen, ist eine Lösung erforderlich, die nur diesen einen circumpolarisirenden Körper enthält. Von dieser Lösung ist der Gehalt in Grammen ausgedrückt für 1 Ccm. Flüssigkeit zu ermitteln, ausserdem ist bei der

Beobachtung die Temperatur und die Länge der Beobachtungsröhre zu bestimmen. Hat man nun von dieser Flüssigkeit nach den obigen Vorschriften die Drehung bestimmt, und sie = $\alpha$ gefunden, war ferner die Länge des Beobachtungsrohrs = l in Decimeter ausgedrückt, der Gehalt von 1 Ccm. Flüssigkeit an dem circumpolarisirenden Stoffe = p, so ist die spec. Drehung d. h. die Drehung, welche 1 grm. circumpolarisirender Substanz in 1 Ccm. Flüssigkeit gelöst bei 1 Decimeter Länge der Untersuchungsröhre für gelbes Licht bewirkt:

I. $$(\alpha)_j = \pm \frac{\alpha}{p\,l}$$

z. B. Mit einer Flüssigkeit, welche 14,3 grm. Substanz in 100 Ccm. oder 0,143 grm. in 1 Ccm. Flüssigkeit enthält, sei eine 2 Decimeter lange Röhre gefüllt und man habe nach Einlegen derselben in den Polarisationsapparat den analysirenden Nicol 16° nach rechts drehen müssen, um den Uebergang aus Blau in Roth in die Mitte des Gesichtsfeldes zubringen, so würde $\frac{16}{0{,}143.\ 2} = 55{,}94$ die spec. Drehung dieser Substanz für gelbes Licht, welche gewöhnlich durch das allgemeine Zeichen $(\alpha)_j$ ausgedrückt wird, sein.

Bei derartigen Untersuchungen ist es zweckmässig, von der zu untersuchenden Substanz eine möglichst concentrirte Lösung anzufertigen, mit derselben ein möglichst langes Beobachtungsrohr zu füllen, die Circumpolarisation zu bestimmen und dann das Rohr in eine Schale oder ein Becherglas zu entleeren, mit dem Lösungsmittel einige Male nachzuspülen, die Flüssigkeit zur Trockne zu verdunsten und den festen Rückstand zu wägen. Hat man vorher durch Wägen 1, des trocknen leeren 2, des mit destillirtem Wasser gefüllten Rohrs das Volumen des Röhreninhaltes bestimmt, so giebt ein solches Rohr ein sehr genaues Maass für Flüssigkeiten zu derartigen Untersuchungen, und wenn v den Inhalt des Rohrs in Cubikcentimetern ausgedrückt p' das Gewicht der darin enthaltenen circumpolarisirenden Substanz bezeichnet, so würde unter Benutzung der obigen Formel I. die spec. Drehung

II. $$(\alpha)_j = \pm \frac{v\alpha}{p' l}$$

sein.

Die in den Lehrbüchern angegebenen Formeln beziehen sich meist auf die Biot'sche Formel, welche unbequemer ist, da sie Bestimmung des spec. Gewichts der Flüssigkeit fordert, im Uebrigen jedoch mit obiger identisch ist.

Es ergiebt sich nun aus dieser Formel, dass, wenn man von einer circumpolarisirenden Substanz, die für alle Lösungsconcentrationen gleiche spec. Drehung besitzt (und andere kommen hier nicht in Betracht), bereits die spec. Drehung kennt, der Gehalt einer Flüssigkeit an dieser Substanz ohne Weiteres ermittelt wird durch die Beobachtung der Circumpolarisation, wenn man die Länge des Beobachtungsrohrs kennt und ausserdem sich überzeugt hat, dass nicht mehrere circumpolarisirende Körper in der Lösung sich befinden. Ist $\alpha$ die beobachtete Drehung und $(\alpha)$ die spec. Drehung, so ist $p = \frac{\alpha}{(\alpha)\,l}$ das Gewicht des die Drehung bewirkenden Stoffes in Grammen für 1 Ccm. Lösung.

### Wild's Polaristrobometer.

21. Die Bestimmungen der Rotationen mittelst des MITSCHERLICH-schen Instruments leiden dadurch an ziemlicher Ungenauigkeit, dass der schwarze Streifen, welcher bei gekreuzten Nicols im Gesichtsfelde auftritt, sowie die Uebergangsfarbe zwischen Blau und Roth bei stärkeren Drehungen so schlecht begrenzt sind, dass man oft mehr als einen halben Grad nach links und rechts zweifeln kann, wie man den Nicol stellen soll, um den schwarzen Streifen oder die Uebergangsfarbe gerade in der Mitte des Gesichtsfeldes zu haben. Durch manche Hülfsmittel war versucht worden, diese Ungenauigkeit zu beschränken, aber erst WILD ist es durch Einschaltung eines aus dicken Quarzstücken zusammengesetzten SAVART'schen Polariscops gelungen, sie zu beseitigen. WILD hatte zuerst ein kleines Instrument nach diesem Principe construirt, welches von HOFFMANN in Paris angefertigt, grosse Schärfe der Einstellung des analysirenden Nicol, aber zu geringe Länge der zu untersuchenden Flüssigkeit gestattet. An dem später von HOFFMANN gearbeiteten grossen Polaristrobometer nach WILD's Construction ist der Uebelstand beseitigt und diese Instrumente geben nun nach WILD's und LANDOLT's*) Angaben die grösste Genauigkeit in Rotationsbestimmungen, die überhaupt bis jetzt erreicht ist. WILD hat die Zusammensetzung und den Gebrauch des grossen Instruments in einer besondern Schrift ausführlich beschrieben**); hier würde die eingehendere Schilderung desselben neben der des kleineren Instruments zu weit führen, es möge daher nur die letztere hier Platz finden.

In Fig. 5. ist das kleinere WILD'sche Polaristrobometer in der Seitenansicht darstellt. An der Handhabe **K**, mittelst welcher man das Instrument beim Gebrauch in der Hand hält, ist der Träger **BC** befestigt und an diesem einerseits der Zeiger **D**. Im Tubus **A** befindet sich bei **A** ein Nicol, bei **B** ein SAVART'sches Polariscop aus dicken Quarzstücken gefertigt, dazwischen befinden sich 2 Linsen und ein Fadenkreuz in der Form des Andreaskreuzes. Ein zweiter Nicol befindet sich im kurzen Tubus **F**; derselbe ist sammt der Scheibe mit getheiltem Kreise auf ihrem Rande **E** um die Axe des Instrumentes drehbar vermittelst der kleinen Handhabe **G**. Die geschwärzte Scheibe **I** endlich ist auf den Tubus aufgesetzt, um alles Seitenlicht vom Auge des Be-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1868. p.

**) H. WILD: Ueber ein neues Polaristrobometer und eine neue Bestimmung der Drehungsconstante des Zuckers. Bern 1865.

Die Drehungsconstante des Harnzuckers ist von WILD zu gering angenommen.

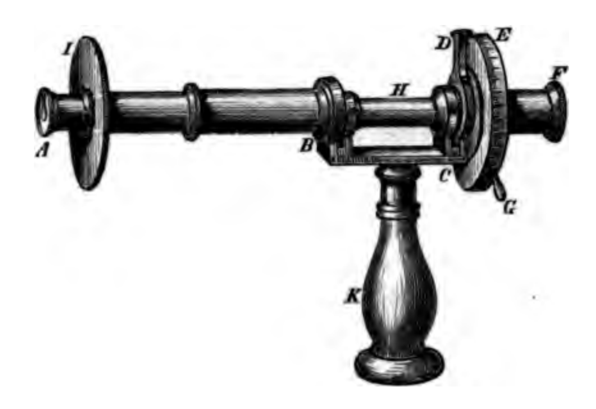



Fig. 5.

obachters abzuhalten. Dem Instrumente werden Röhren von 50 mm. und 25 mm. Länge beigegeben.

Richtet man das Instrument in der Weise, dass man von **F** nach **A** durch dasselbe gegen weisse Wolken, eine von der Sonne beschienene weisse Wand oder Abends gegen das Licht einer Lampe oder Kerze sieht, so erkennt man bei jeder Stellung des Kreises **E** zum Zeiger **D** die in Fig. 6. dargestellten Interferenzstreifen quer durch das Sehfeld

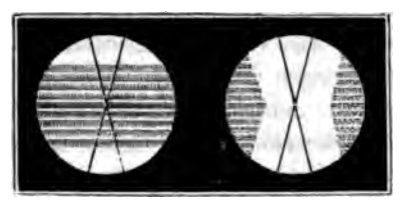


Fig. 6.

verlaufend, nur wenn der Zeiger **D** auf 4 um je 90° oder 180° von einander entfernten Punkten steht, fehlen diese Streifen in der Mitte des Sehfeldes, wo das Andreaskreuz deutlich sichtbar sein muss, Fig. 6. erläutert diese Erscheinung; eine kleine Drehung mittelst der Handhabe **G** nach rechts oder links lässt aber diese Interferenzstreifen wieder über das ganze Sehfeld erscheinen.

Füllt man nun die Röhre **H** mit einer circumpolarisirenden Flüssigkeit und legt sie in der Weise zwischen **B** und **D** ein, wie es Fig. 5. zeigt und beobachtet jetzt ebenso, wie es oben beschrieben ist, so werden, wenn **D** auf einen der oben bezeichneten Punkte zeigt, die Interferenzstreifen von Fig. 6. sichtbar sein und das Bild Fig. 7. erst ein-

treten, wenn man durch die Handhabe G den Nicol in F entweder nach rechts oder nach links etwas gedreht hat; in dem Falle aber, dass die Flüssigkeit in der Röhre H eine Drehung bewirkt, die 5° übersteigt, werden die Interferenzstreifen bei bestimmter Stellung des Nicol F wohl schwächer werden, aber bei keiner Stellung aus der Mitte des Sehfeldes zurückweichen. War die Drehung geringer als 5° und hat man die Stellung des Nicol F erreicht, bei welcher wie in Fig. 7. die Interferenzstreifen in der Mitte des Gesichtsfeldes unsichtbar geworden sind, so liest man nun ab, um wie viel Grade von 0° ab die Scheibe E nach rechts oder links gedreht worden ist und findet in dieser Anzahl Grade den Ausdruck der rechts- oder linksseitigen Drehung, welche die untersuchte Flüssigkeitsschicht ausgeübt hat.

Für den Fall, dass die Drehung der Flüssigkeitsschicht mehr als 5° beträgt, kann man zur möglichst genauen Bestimmung der Circumpolarisation sich des einfarbigen Lichtes mit Vortheil bedienen, indem man entweder ein an der Oeffnung A des Instrumentes befindliches verschiebbares rothes Glasplättchen vor die Oeffnung bringt, oder statt dessen das Instrument gegen die Flamme einer Spirituslampe richtet, deren Docht mit Kochsalz bestreut ist. Im einfarbigen Lichte verschwinden, wie es Fig. 7. zeigt, die Interferenzstreifen bei bestimmter Stellung aus der Mitte des Sehfeldes, mag die Drehung noch so gross sein.

Die Handhabung dieses Instrumentes und die Ausführung der Bestimmungen der Circumpolarisation mit demselben ist sehr leicht und schnell und die Erscheinungen der Interferenzstreifen sind recht schön.

Die Berechnung des Gehaltes der untersuchten Flüssigkeiten an bestimmten circumpolarisirenden Stoffen sowie die der spec. Drehung derselben wird dann auf dieselbe Weise ausgeführt, wie es in §. 19. ausführlich beschrieben ist.

So vortheilhaft das kleine WILD'sche Polaristrobometer sich vor allen ähnlichen Instrumenten durch viel grössere Schärfe der Bestimmungen und die selbst für Farbenblinde leichte Ausführung derselben auszeichnet, ist es doch für die praktische Verwendung zur Bestimmung des Zucker- und Eiweissgehaltes von Flüssigkeiten bei weitem unbequemer als das im folgenden Paragraph geschilderte Instrument und ebenso die Divergenz einzelner Bestimmungen mit ein und derselben Flüssigkeit grösser als mit dem SOLEIL'schen Saccharimeter. Auch bei einiger Uebung erhält man Differenzen zwischen mehreren aufeinanderfolgenden Bestimmungen für eine und dieselbe rotirende Flüssigkeit bis 0,3°.

### Broch'sche Methode zur Bestimmung der spec. Drehung.

Um die spec. Drehung einer Substanz möglichst genau zu bestimmen, lässt man von einem Heliostaten Sonnenlicht horizontal durch einen feinen Spalt mit stellbaren Schneiden in ein dunkles Zimmer werfen, macht das durchgelassene Licht durch eine achromatische Linse, in deren Brennpunkt der Spalt steht, parallel, stellt hinter die Linse den polarisirenden Nicol, lässt dann die Beobachtungsröhre mit der zu bestimmenden Flüssigkeit und auf diese den in der Kreistheilung drehbaren Nicol folgen. Das aus letzterem austretende Licht zerlegt man durch ein Prisma und beobachtet das von demselben ausgehende Spectrum durch ein Fernrohr mit Fadenkreuz. Man stellt den verticalen Faden des Fadenkreuzes auf eine FRAUENHOFER'sche Linie ein, dreht dann den analysirenden Nicol, bis der schwarze Streif mit der FRAUENHOFER'schen Linie und dem Faden zusammen fällt und liest nun an der Kreistheilung des Nicol die Drehung der Substanz für die eingestellte FRAUENHOFER'sche Linie ab.

Die Berechnung ist dann dieselbe, welche oben für die Ermittelung der spec. Drehung durch den MITSCHERLICH'schen Apparat angegeben ist.

### Das Soleil-Ventzke'sche Saccharimeter.

22. Das SOLEIL'sche Saccharimeter ist weit complicirter als der oben beschriebene Apparat von MITSCHERLICH, gestattet aber auch bei Weitem genauere Bestimmung des Gehaltes einer Flüssigkeit an einem circumpolarisirenden Körper, besonders wenn dasselbe nach der verbesserten Construction von VENTZKE angefertigt ist. Es lässt sich dies Instrument auch zur Bestimmung der spec. Drehung sehr wohl benutzen aber nur für schwache Drehungen ist es bei seiner gewöhnlichen Construction brauchbar. Fig. 6. erläutert dies Instrument. Es besteht im Wesentlichen aus einem Kalkspathkrystall unter **i**, 2 NICOL'schen Prismen **a** und **d**, das Prisma **a** ist um die Sehaxe des Apparates drehbar, das andere **d** ist als feststehend anzusehen. Ausserdem befinden sich im Instrumente Quarzplatten, alle senkrecht zur optischen Axe des Quarzkrystalls geschnitten und zwar der SOLEIL'sche Biquarz bei **h**, dessen eine Hälfte die Polarisationsebene ebensoweit nach rechts als die andere nach links dreht. Bei **f** befindet sich eine das ganze Gesichtsfeld deckende Platte aus linksdrehendem Quarze, bei **e**, zwischen **f** und **d**, liegen seitlich horizontal verschiebbare aber vertical stehende Compensationsprismen aus rechtsdrehendem Quarze, welche durch Zahnstangen und ein Zahnrad mit Griff **k** so verschoben werden können, dass das den Apparat durchwandernde polarisirte Licht eine dickere oder dünnere Schicht von rechtsdrehendem Quarze passirt.*)

*) Die Optiker F. SCHMIDT und HAENSCH in Berlin verfertigen diese Instrumente.




Fig. 7.

Bei einer bestimmten Stellung der Compensatoren wird die Linksdrehung der Platte unter f gerade compensirt und der scheinbare Effect auf das Licht ist = 0. Die Compensationsprismen tragen oben eine Scala und Nonius. Der 0-Strich des Nonius fällt mit dem der Scala zusammen, wenn gerade jene Compensation stattfindet, ohne dass eine andere die Polarisationsebene drehende Substanz in den Apparat eingeschaltet ist. Im Kopfe des Apparates befindet sich noch ein kleines Fernrohr **b c**, welches je nach der grössern oder kleinern Entfernung zwischen **b** und **c** für jedes Auge das deutliche Sehen der Doppelplatte **h** vermittelt, wenn das Licht den Apparat von **m** nach **n** durchwandert und das Auge des Beobachters sich bei **n** befindet. Durch Drehung des Nicol'schen Prisma **a** um seine Axe erhält man verschied Helligkeit und Färbung des Gesichtsfeldes. Die Farben beider Häl sind dagegen ungleich, wenn eine dieser Bedingungen nicht erfüllt

23. **Zur Ausführung von Bestimmungen der** Circumpolarisation mit dem Saccharimeter stellt man letzteres, wie es Fig. 7. darstellt, so auf, dass der hellste Theil der Beleuchtungsflamme durch den Ausschnitt des Thoncylinders sein Licht in der Axe des Saccharimeter zum Auge des Beobachters sendet, indem man das Ende **m** des Apparates nahe vor das kurze Ansatzrohr des Thoncylinders bringt. Man dreht dann, während man durch den Apparat sieht, das NICOL'sche Prisma **a** (nach richtiger Einstellung des Fernrohrs bis zum deutlichen Erscheinen der verticalen Linie der Doppelplatte) und sucht eine helle Farbe aus, welche die grösste Empfindlichkeit zeigt, d. h. deren geringste Aenderung durch das Auge wahrgenommen wird, ein helles Rosenroth wird diesem Zwecke meist am Besten entsprechen. Ist diese Farbe eingestellt, so dreht man durch Bewegung des Griffes **k** den Compensator hin und her, bis die Färbung beider Hälften des Gesichtsfeldes vollkommen gleich zu sein scheint. Dann beobachtet man, ob der 0-Strich der Scala mit dem 0-Strich des Nonius genau zusammenfällt, wiederholt diese Prüfung einige Male und überzeugt sich auf diese Weise, ob der 0-Punkt der Scala richtig ist. Ist man auf Grund mehrerer derartiger Proben überzeugt, dass der 0-Punkt nicht ganz richtig ist, so wird derselbe corrigirt, indem man bei genau auf 0 eingestelltem Compensator das NICOL'sche Prisma unter **d** mittelst des Schlüssels **l** hin und her dreht, bis die Färbung beider Gesichtshälften genau gleich geworden ist. Es ist diese Correction jedoch äusserst selten nöthig, der 0-Punkt erhält sich Jahre lang constant.

Man füllt nun eine Röhre (Fig. 3. S. 21.) mit der vollkommen klaren zu prüfenden Flüssigkeit. Ist die Färbung derselben nicht allzu dunkel, so thut sie der Genauigkeit keinen wesentlichen Abbruch und macht auf keinen Fall eine Correction nöthig. Ziemlich dunkel gefärbte Flüssigkeiten lassen sich oft noch in kurzen Röhren gut untersuchen. Man fügt dann die gefüllte Röhre (ein kleines Luftbläschen, welches in der Röhre zurückgeblieben sein sollte, bringt keinen Nachtheil) zwischen **f** und **h** in den Apparat ein, sucht wieder die möglichst empfindliche Farbe durch Drehung des Nicol **a** und dreht durch Bewegung von **k** die Compensatoren, bis die Färbung beider Gesichtshälften völlig gleich ist. Ist dies erreicht, so liest man auf der Scala des Compensators ab. Steht der 0-Strich des Nonius rechts vom 0-Strich der Scala, so ist die untersuchte Flüssigkeit eine rechtsdrehende, steht er links vom 0-Strich der Scala, so ist sie eine linksdrehende, fallen endlich beide 0-Striche zusammen, so befindet sich in der untersuchten Flüssigkeit keine wahrnehmbare Quantität einer circum-

Zeiger an der Gradeintheilung angiebt. Er zeigt in Graden ausgedrückt die durch die Flüssigkeit bewirkte Drehung für gelbes Licht an.

Ist aber der schwarze Streif bei keiner Stellung des analysirenden Nicol mehr zu finden, oder ist er breit und undeutlich, so dreht man das Prisma, bis der Uebergang des farbigen Lichtes aus Blau in Roth gerade in die Mitte des Gesichtsfeldes zu stehen kommt; es ist dann gleichfalls durch den Zeiger angegeben, wie gross die Drehung ist für gelbes Licht.

Besitzt die untersuchte Flüssigkeit eine gelbe, rothe oder bräunliche Farbe, so wird der dunkle Streif sehr breit, weil das violette und blaue Licht der beleuchtenden Flamme, welche an sich hinsichtlich der Intensität hinter dem gelben und rothen Lichte derselben weit zurückstehen, dann kräftig von der Flüssigkeit absorbirt werden und nun an den Stellen kein Licht erscheinen, wo bei gleich stark circumpolarisirenden aber farblosen Flüssigkeiten violettes und blaues Licht aufgetreten wäre. In diesem Falle kann man die Bestimmung noch ziemlich genau machen, wenn man den an das rothe Licht angrenzenden Theil des dunklen Gebiets in die Mitte des Gesichtsfeldes stellt und nun an der Theilung des Kreises die von der Flüssigkeit bewirkte Drehung abliest. Auch hier gilt die angezeigte Drehung für gelbes Licht.

20. Die Benutzung dieser Beobachtung zur quantitativen Bestimmung von Zucker, Albumin u. s. w. wird weiter unten bei Abhandlung der Bestimmungsmethode dieser Körper für Harn, Blut u. s. w. aus einander gesetzt werden, hier mögen nur einige allgemeine Bemerkungen Platz finden. Die Circumpolarisation kann bekanntlich eine rechtsseitige oder linksseitige sein, man bezeichnet die erstere durch ein +, die zweite durch ein — vor der beobachteten Zahl der Grade. Eine rechtsdrehende Flüssigkeit bewirkt im obigen Apparate, dass der Beobachter das zweite NICOL'sche Prisma nach rechts drehen muss, um den schwarzen Streif oder den Uebergang aus Blau in Roth in die Mitte des Gesichtsfeldes zu bringen, wenn der Zeiger vorher auf 0° gestanden hatte; eine Linksdrehung erfordert den Nicol nach links zu drehen, um dasselbe hier zu erreichen. Eine starke Rechtsdrehung lässt die Farben in der Folge von Blau nach Roth beim Rechtsdrehen des Nicol erscheinen, bei starker Linksdrehung ist auch die Folge der Farben die gleiche beim Drehen des Nicol nach links.

Um die specifische Drehung eines Körpers zu bestimmen, ist eine Lösung erforderlich, die nur diesen einen circumpolarisirenden Körper enthält. Von dieser Lösung ist der Gehalt in Grammen ausgedrückt für 1 Ccm. Flüssigkeit zu ermitteln, ausserdem ist bei der

Beobachtung die Temperatur und die Länge der Beobachtungsröhre zu bestimmen. Hat man nun von dieser Flüssigkeit nach den obigen Vorschriften die Drehung bestimmt, und sie $= \alpha$ gefunden, war ferner die Länge des Beobachtungsrohrs $= l$ in Decimeter ausgedrückt, der Gehalt von 1 Ccm. Flüssigkeit an dem circumpolarisirenden Stoffe $= p$, so ist die spec. Drehung d. h. die Drehung, welche 1 grm. circumpolarisirender Substanz in 1 Ccm. Flüssigkeit gelöst bei 1 Decimeter Länge der Untersuchungsröhre für gelbes Licht bewirkt:

$$\text{I.} \qquad (\alpha)_j = \pm \frac{\alpha}{p\,l}$$

z. B. Mit einer Flüssigkeit, welche 14,3 grm. Substanz in 100 Ccm. oder 0,143 grm. in 1 Ccm. Flüssigkeit enthält, sei eine 2 Decimeter lange Röhre gefüllt und man habe nach Einlegen derselben in den Polarisationsapparat den analysirenden Nicol 16° nach rechts drehen müssen, um den Uebergang aus Blau in Roth in die Mitte des Gesichtsfeldes zubringen, so würde $\frac{16}{0{,}143.\ 2} = 55{,}94$ die spec. Drehung dieser Substanz für gelbes Licht, welche gewöhnlich durch das allgemeine Zeichen $(\alpha)_j$ ausgedrückt wird, sein.

Bei derartigen Untersuchungen ist es zweckmässig, von der zu untersuchenden Substanz eine möglichst concentrirte Lösung anzufertigen, mit derselben ein möglichst langes Beobachtungsrohr zu füllen, die Circumpolarisation zu bestimmen und dann das Rohr in eine Schale oder ein Becherglas zu entleeren, mit dem Lösungsmittel einige Male nachzuspülen, die Flüssigkeit zur Trockne zu verdunsten und den festen Rückstand zu wägen. Hat man vorher durch Wägen 1, des trocknen leeren 2, des mit destillirtem Wasser gefüllten Rohrs das Volumen des Röhreninhaltes bestimmt, so giebt ein solches Rohr ein sehr genaues Maass für Flüssigkeiten zu derartigen Untersuchungen, und wenn v den Inhalt des Rohrs in Cubikcentimetern ausgedrückt p' das Gewicht der darin enthaltenen circumpolarisirenden Substanz bezeichnet, so würde unter Benutzung der obigen Formel I. die spec. Drehung

$$\text{II.} \qquad (\alpha)_j = \pm \frac{v\alpha}{p'l}$$

sein.

Die in den Lehrbüchern angegebenen Formeln beziehen sich meist auf die Biot'sche Formel, welche unbequemer ist, da sie Bestimmung des spec. Gewichts der Flüssigkeit fordert, im Uebrigen jedoch mit obiger identisch ist.

Es ergiebt sich nun aus dieser Formel, dass, wenn man von einer circumpolarisirenden Substanz, die für alle Lösungsconcentrationen gleiche spec. Drehung besitzt (und andere kommen hier nicht in Betracht), bereits die spec. Drehung kennt, der Gehalt einer Flüssigkeit an dieser Substanz ohne Weiteres ermittelt wird durch die Beobachtung der Circumpolarisation, wenn man die Länge des Beobachtungsrohrs kennt und ausserdem sich überzeugt hat, dass nicht mehrere circumpolarisirende Körper in der Lösung sich befinden. Ist $\alpha$ die beobachtete Drehung und $(\alpha)$ die spec. Drehung, so ist $p = \frac{\alpha}{(\alpha)\,l}$ das Gewicht des die Drehung bewirkenden Stoffes in Grammen für 1 Ccm. Lösung.

## Einfache Lösungsmittel.

26. Destillirtes Wasser soll farb-, geschmack- und geruchlos sein, beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen und weder durch Schwefelammonium dunkel gefärbt noch durch Chlorbarium oder durch oxalsaures Ammoniak oder salpetersaures Silberoxyd oder Quecksilberchlorid einen Niederschlag oder Trübung geben. Sehr häufig enthält destillirtes Wasser Spuren von Ammoniak, die man mit dem NESSLER'schen Reagens nachweisen kann; um es davon zu befreien, destillirt man es nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure nochmals; meist sind jedoch diese Spuren von Ammoniak unschädlich.

Alkohol. Der gute käufliche Weingeist besitzt ein spec. Gewicht von 0,83 und enthält gegen 90 pCt. Alkohol, er ist, wenn er sich farblos erweist, weder sauer noch alkalisch reagirt, eine Probe davon ohne Rückstand zu hinterlassen in einer Glasschale auf dem Sandbade verdunstet und die letzten hierbei verdunstenden Portionen nicht sehr ausgeprägten Fuselöl-Geruch besitzen, zu fast allen Extractionen u. s. w. anwendbar.

Sogenannten absoluten Alkohol erhält man von 0,81 oder noch niedrigerem spec. Gewicht käuflich; will man diesen noch besser von Wasser befreien, so lässt man ihn unter häufigem Umschütteln längere Zeit mit vorher scharf getrocknetem kohlensauren Kali in einer verschlossenen Flasche stehen, filtrirt dann in eine tubulirte Retorte, giesst ein Paar Unzen Quecksilber dazu, um das Stossen beim Sieden zu vermeiden, und destillirt bei guter Kühlung mit LIEBIG'schem Kühlrohre ab. Man erhält so 99procentigen Alkohol.

Im absoluten Alkohol sind alle phosphorsauren, schwefelsauren Salze (ausser schwefelsaurem Lithion) mit anorganischen Basen unlöslich; auch kohlensaure fixe Alkalien lösen sich nicht darin. Chlorkalium und Chlornatrium lösen sich sehr schwer, Chlorcalcium, Chlormagnesium und Chlorammonium leicht, Chlorbarium gar nicht. Ebenso sind salpetersaurer Baryt und Ferrocyankalium darin unlöslich. Essigsaure, milchsaure Salze lösen sich meist leicht in Alkohol, bernsteinsaure und oxalsaure dagegen meist gar nicht.

Aether ist wasserhaltig ziemlich rein im Handel. Er soll ohne Reaction auf blaues oder rothes Lackmus sein, auf einem Uhrglase b gewöhnlicher Temperatur ohne Rückstand verdunsten (der sehr was haltige Aether lässt zunächst unter Trübung wohl auch dabei Wa zurück, welches dann auch bald verdunstet). Enthält der Aether schweres Weinöl, so lässt er beim langsamen Verdunsten einen harz

Rückstand von eigenthümlichen Geruche zurück; solcher Aether ist durch Destillation im Wasserbade zu reinigen. Man destillirt Aether aus Kolben mit langem LIEBIG'schen Kühlrohre und Kühlung durch Eiswasser.

Der Aether mischt sich nicht in allen Verhältnissen mit Wasser, sondern erfordert von diesem 9 Gewichtstheile zur Lösung, er selbst löst Wasser auf. Wasserhaltiger Aether kann durch Schütteln mit Stücken von getrocknetem Chlorcalcium, Stehenlassen, Abfiltriren und Destilliren in wohlgetrockneten Apparaten leicht völlig wasserfrei erhalten werden. Er löst Quecksilberchlorid, auch etwas Chlorammonium und essigsaures Ammoniak und wird besonders zur Lösung und Extraction der Fette, der festen Säuren und des Cholesterins angewendet.

Chloroform soll völlig klar von angenehmem nicht stechendem Geruche, ohne saure Reaction sein auch nach längerem Stehen in verschlossener Flasche und darf mit einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Silber geschüttelt keinen Niederschlag von Chlorsilber geben. Das Verhalten gegen Bilirubin lässt gutes Chloroform von schlechtem unterscheiden.

## Säuren.

Schwefelsäure.

27. Die käufliche englische Schwefelsäure benutzt man, wenn sie frei von Geruch nach schwefliger Säure ist, ohne alle Reinigung zur Füllung der Trockenapparate (vergl. §. 7.), sowie auch zu manchen chemischen Proceduren, bei denen eine reine Säure nicht erforderlich ist. Die chemisch reine Schwefelsäure soll farblos und geruchlos sein; eine Probe derselben mit etwas Salzsäure im Reagirglase übergossen, darf an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten keine Trübung (Bleigehalt) zeigen; ebensowenig darf sie mit Eisenvitriollösung übergossen eine bräunliche Schicht an der Oberfläche der Säure bilden (Salpetersäure oder Untersalpetersäure) und wenn man die Säure sehr verdünnt mit einem Strome Schwefelwasserstoffgas behandelt soll kein anderer Niederschlag als weisse Trübung entstehen; auch soll keine Trübung entstehen, wenn man die Säure mit 4 bis 5 Theilen Weingeist verdünnt. Man benutzt gewöhnlich für Reactionen eine mit 8 Volumen Wasser verdünnte Säure und nimmt die Mischung in der Weise vor, dass man die Säure in dünnem Strahle unter Umrühren in das Wasser eingiesst.

Chlorwasserstoff.

Reine Salzsäure soll farblos sein, nach Einleiten von Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag geben (oft ist Arsen darin enthalten),

beim Abdampfen sich nicht gelb färben (Eisenchlorid) und keinen festen Rückstand beim völligen Verdunsten zurücklassen. Mit einer farblosen Lösung von Jodkalium und etwas Stärkekleister darf sie keine blaue Färbung geben (oxydirende Substanzen als Chlor, Eisenchlorid); es darf aber auch beim Zusammenbringen mit etwas Jodstärke durch die Salzsäure keine Entfärbung eintreten (reducirende Stoffe). Mit Chlorbarium giebt concentrirte Salzsäure einen krystallinischen Niederschlag, der in Wasser vollkommen löslich ist, bleibt nach dem Wasserzusatze eine Trübung, so ist eine Verunreinigung mit Schwefelsäure damit erwiesen.

Zu vielen nur nicht direct analytischen Zwecken ist die käufliche rohe Salzsäure, die alle jene Verunreinigungen enthalten kann, ohne Weiteres brauchbar.

Salpetersäure.

Die reine Salpetersäure ist völlig farblos, verflüchtigt sich beim Verdampfen ohne Rückstand und giebt mit Wasser verdünnt weder mit salpetersaurem Silberoxyd noch mit salpetersaurem Baryt einen in Wasser unlöslichen Niederschlag.

Die concentrirte Säure entwickelt im Sonnenlichte rothe Dämpfe von Untersalpetersäure, ist somit davor zu bewahren.

Königswasser

mischt man sobald man es braucht aus 4 Theilen reiner concentrirter Salzsäure und einen Theil reiner concentrirter Salpetersäure zusammen.

Essigsäure.

Die ganz concentrirte Essigsäure (Eisessig) ist um so besser, bei je höherer Temperatur sie krystallinisch erstarrt. Der käufliche sog. Eisessig enthält Wasser, ist aber zu den hier in Betracht kommenden Operationen brauchbar, wenn er auch schon bei 0° flüssig ist.

Reine Essigsäure soll beim Abdampfen ohne Rückstand sich verflüchtigen, farblos sein und nach Verdünnen mit Wasser weder mit salpetersaurem Silber noch mit Chlorbarium noch beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas einen Niederschlag geben.

Weinsäure

wird hauptsächlich zum Nachweis des Kalium und Trennung des Eisenoxydes von der Phosphorsäure benutzt. Man bewahrt sie fest auf, da die Lösung bald von Schimmelbildung trübe wird.

## Alkalien.

28. Kali- und Natronlauge sind käuflich zu beziehen, oder durch Auflösen von festem Kali- und Natronhydrat darzustellen. Fast

in allen Fällen ist es gleichgültig, ob man zu den Reactionen Kali- oder Natronlauge anwendet, zur Absorption der Kohlensäure dagegen benutzt man stets sehr concentrirte Kalilauge. Das käufliche Aetzkali oder Aetznatron enthält immer etwas Thonerde, Kieselsäure, Kohlensäure, oft auch Schwefelsäure und Phosphorsäure.

Man prüft die Laugen durch Uebersättigen mit Salpetersäure und Zusatz von Chlorbariumlösung zu dem einen Theile und einer Lösung von molybdänsaurem Ammoniak in concentrirter Salpetersäure zum andern Theile. Entsteht sogleich oder nach kurzer Zeit in der ersteren Probe ein Niederschlag, so ist Schwefelsäure vorhanden. Ein nach einiger Zeit besonders nach Erwärmen in der zweiten Probe gebildeter Niederschlag zeigt die Anwesenheit von Phosphorsäure an. Löst man das käufliche, geschmolzene Kali- oder Natronhydrat in absolutem Alkohol, lässt gut absetzen, giesst dann die klare Flüssigkeit in eine Silberschale und verdunstet darin unter steigender Erhitzung und öfterem Zusatz von Wasser, erhitzt endlich bis zum Schmelzen, so erhält man ein bis auf etwas Thonerdebeimengung reines Präparat. Es ist jedoch diese Reinigung nur für einzelne Zwecke erforderlich.

Die Aetzalkalien müssen in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, da sie an der Luft begierig Kohlensäure anziehen. Bestreicht man die Glaspfropfen dieser Gefässe mit etwas Paraffin, so kitten sie sich nicht fest, was ohne dies bald geschieht, wenn die Flaschen einige Zeit ungeöffnet stehen.

Die innere Oberfläche der Glas- und Porzellangefässe wird durch die Laugen besonders in der Wärme erheblich angegriffen, die Laugen selbst dadurch in einiger Zeit trübe. Die meisten organischen Stoffe, Papier, Kork, Holz u. s. w. werden durch concentrirte Aetzlaugen schnell zerstört. Man dampft die freien Kali oder Natron enthaltenden Flüssigkeiten in eisernen oder besser silbernen Gefässen ein.

### Aetzammoniak-Flüssigkeit.

Käuflich leicht rein zu erhalten. Es soll dieselbe farblos sein, beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen, durch frisch filtrirtes Kalkwasser nicht getrübt werden und beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas weder Niederschlag geben noch sich dunkler färben.

### Aetzbarythydrat.

In schönen Krystallen leicht käuflich rein zu erhalten.

### Aetzkalk.

Der Aetzkalk wird als Kalkmilch oder Kalkwasser benutzt. Zur Darstellung der Kalkmilch übergiesst man in einer Schale Stücke von frischgebranntem Kalke allmälig mit etwas Wasser und fährt langsam

mit Wasserzusatz fort, bis unter lebhafter Erhitzung und Aufblähen der Kalk zum unfühlbaren Pulver zerfallen ist, dies Pulver versetzt man in einer Flasche mit so viel Wasser, dass nach dem Umschütteln ein dünner Brei entsteht und bewahrt diese Milch gut verschlossen auf. Filtrirt man von dieser Kalkmilch die Flüssigkeit ab, so erhält man das seltener benutzte Kalkwasser. Soll das Kalkwasser frei von Alkali sein, so giesst man das erste und zweite Filtrat weg, wäscht den Kalk zum dritten Male mit Wasser und filtrirt.

Natronkalk darf mit Säuren übergossen nicht lebhaft brausen und beim Erhitzen nicht leicht schmelzen. Er wird als grobes Pulver verwendet und ist in gut verschlossenen Flaschen aufzubewahren, da er mit grosser Begierde Wasser und Kohlensäure aufnimmt.

Kohlensaures Natron.

29. Reines kohlensaures Natron erhält man durch Auswaschen von käuflichem doppelt kohlensauren Natron mit destillirtem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (so lange bis das Filtrat nach Uebersättigen mit Salpetersäure weder durch Chlorbarium noch durch salpetersaures Silberoxyd getrübt wird), Trocknen und Glühen des rückständigen Salzes in einer Platin-, Silber- oder blanken Eisenschale. Mit Salpetersäure übersättigt darf seine Lösung mit molybdänsaurem Ammoniak keine gelbe Farbe beim Erwärmen geben. Zur Prüfung auf Kieselsäure übersättigt man die Probe mit Salzsäure, dampft zur völligen Trockne ab und löst den Rückstand in Wasser; der ganze Rückstand löst sich klar auf, wenn er frei von Kieselsäure ist.

Kohlensaures Ammoniak

soll beim Erhitzen sich leicht und ohne Rückstand verflüchtigen und in wässriger Lösung weder mit Schwefelwasserstoff eine Fällung noch nach Uebersättigen mit Salpetersäure, mit salpetersaurem Silberoxyd oder Chlorbarium eine Fällung geben.

Kohlensaurer Kalk.

Am Besten weisser Marmor oder Kalkspath. In ihrer Lösung in Salpetersäure soll durch salpetersaures Silber kein Niederschlag entstehen.

Kohlensaures Baryt hinreichend rein im Handel; durch Auswaschen mit Wasser befreit man ihn von etwaigen Spuren kohlensaurer Alkalien.

Chlornatrium.

30. Farblose, durchsichtige Stücke von Steinsalz werden grob zerstossen, einige Male mit destillirtem Wasser gewaschen, dann in einer Flasche mit einer zur Lösung nicht völlig zureichenden Quantität destillirten Wassers unter öfterem Umschütteln mindestens 24 Stunden stehen

gelassen, dann abfiltrirt. Die Lösung darf weder mit Platinchlorid noch mit oxalsaurem Ammoniak oder Chlorbarium oder phosphorsaurem Natron und Ammoniak einen Niederschlag geben.

Chlorammonium.

Der Salmiak soll auf Platinblech erhitzt sich ohne Rückstand verflüchtigen und seine wässrige Lösung durch Schwefelammonium nicht gefällt werden.

Chlorcalcium

wird durch Lösen von reinem Kalkspath oder Marmor in reiner Salzsäure, Abdampfen zur Trockne, Glühen und Wiederlösen in Wasser gewonnen. Es soll mit Schwefelammonium weder Niederschlag noch Färbung geben.

Chlorbarium käuflich.

Eisenchlorid

käuflich, reagirt stets sauer, darf aber keine freie Säure enthalten, eine Probe der Lösung soll also mit einem Tropfen Ammoniak-Flüssigkeit versetzt einen beim Umschütteln nicht verschwindenden Niederschlag von Eisenoxydhydrat geben. Durch Zusatz von Ferricyankalium-Lösung darf kein blauer Niederschlag erzeugt werden.

Quecksilberchlorid käuflich, reagirt schwach sauer.

Platinchlorid.

Platinabfälle werden in einem Kolben erst mit reiner Salpetersäure gekocht, dann die Säure abgegossen, mit Wasser das Platin gut gewaschen und nun mit concentrirter Salzsäure gekocht, auch diese Säure abgegossen, das Platin mit Wasser gewaschen und nun in Königswasser kochend oder auf dem Wasserbade gelöst. Die erhaltene dunkelrothe Lösung wird in der Porzellanschale im Wasserbade zum Syrup verdunstet, Salzsäure aufgegossen und wieder verdunstet und dies Aufgiessen der Salzsäure und Verdunsten noch mehrmals wiederholt. Das gut abgedampfte Platinchlorid erstarrt beim Erkalten zur festen strahligen Krystallmasse. Es wird in etwas Wasser gelöst und in gut verschlossener Flasche aufbewahrt.

31. Schwefelsaures Natron hinreichend rein im Handel.

Schwefelsaure Magnesia käuflich.

Sie darf in Wasser gelöst und mit einem Ueberschusse von Chlorammonium-Lösung versetzt durch Ammoniak, kohlensaures Ammoniak und überschüssiges oxalsaures Ammoniak keinen Niederschlag geben (Kalkgehalt).

Schwefelsaures Kupferoxyd und schwefelsaure Kali-Thonerde käuflich hinreichend rein.

Salpetersaures Natron.

Reine Salpetersäure wird mit reinem kohlensauren Natron neutralisirt, zur Trockne abgedampft und gepulvert. Gut verschlossen aufzubewahren. Die Lösung dieses Salzes darf weder mit salpetersaurem Silber noch mit Chlorbarium, noch mit kohlensaurem Natron Trübung oder Niederschlag geben. Das reine salpetersaure Natron wird zur Bestimmung des Schwefel- und Phosphorgehaltes organischer Substanzen benutzt.

Salpetersaures Kali käuflich zur Lösung von Fibrin etc.

Salpetersaurer Baryt käuflich, darf durch Silberlösung in der wässrigen Lösung nicht getrübt werden.

Salpetersaures Silberoxyd.

Der Silbersalpeter soll in Wasser klar gelöst werden, die Lösung neutral reagiren und nach Ausfällung der Lösung durch etwas überschüssige verdünnte Salzsäure und Filtriren soll beim Verdunsten des Filtrats kein fester Rückstand bleiben.

Salpetersaures Quecksilberoxyd

käuflich als Lösung, oder man digerirt gutes Quecksilber mit etwas Salpetersäure, giesst die Lösung ab und wäscht das Quecksilber mit etwas kalter Salpetersäure, dann löst man es in concentrirter Salpetersäure unter Erhitzen und öfteren Zusatz neuer Mengen von Salpetersäure so lange, bis sich keine rothen Dämpfe von Untersalpetersäure mehr zeigen und eine Probe der Lösung mit Chlornatrium-Lösung oder Salzsäure keine Trübung mehr zeigt. Man verdampft dann die Lösung zum dünnen Syrup.

Basisch salpetersaures Wismuthoxyd ist käuflich hinreichend rein.

Phosphorsaures Natron.

32. Die Lösung des Salzes in kochendem Wasser darf mit Salzsäure versetzt nicht aufbrausen, soll mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag geben, der in Salpetersäure leicht völlig löslich ist, und kalt mit Ammoniak versetzt darf sie keinen Niederschlag geben.

Neutrales chromsaures Kali käuflich hinreichend rein.

Molybdänsaures Ammoniak.

Man löst das käufliche Salz in etwas Ammoniak, fügt (das 15fache Gewicht des Salzes) starke Salpetersäure hinzu und lässt einige Zeit stehen. Hat sich ein Niederschlag gebildet, so giesst man davon ab und bewahrt die Lösung zum Gebrauch auf. Sie soll bis 40° erwärmt keinen weissen Niederschlag geben; beim Kochen tritt derselbe ein, wenn man nicht noch mehr Salpetersäure hinzugefügt hatte.

Dieses ausserordentlich feine Reagens auf Phosphorsäure ist zur Auffindung der Phosphorsäure in thierischen Flüssigkeiten ohne vorhergehende Veraschung meist nicht zu gebrauchen, weil fast immer Reduction der Molybdänsäure (grüne Färbung) eintritt.

33. Essigsaures Natron käuflich.

Essigsaures Kupferoxyd. Das käufliche Salz wird zum Gebrauch in warmem Wasser gelöst.

Essigsaures Bleioxyd (Bleizucker) käuflich, in Wasser gelöst gut verschlossen aufzubewahren.

Basisch essigsaures Bleioxyd (Bleiessig) käuflich, gut verschlossen aufzubewahren.

Oxalsaures Ammoniak

erhält man durch Auflösen von käuflicher Oxalsäure in wenig Wasser, Sättigen mit Ammoniak, Abdampfen auf ein kleines Volumen. Beim Erkalten scheidet sich das oxalsaure Ammoniak in Krystallen aus.

Ferrocyankalium

käuflich, in concentrirter wässriger Lösung aufzubewahren. Bei seiner Anwendung zur Prüfung auf Eisenoxyd u. s. w. darf die zu prüfende Flüssigkeit nicht zu scharf sauer von einer anorganischen Säure sein.

Schwefelcyankalium und Nitroprussidnatrium

sind käuflich und am Besten bis zum Gebrauche wohl verschlossen und in Krystallen aufzubewahren.

34. Schwefeleisen käuflich, dient in grössere Stücke zerschlagen zur Schwefelwasserstoffgas-Entwickelung.

Schwefelwasserstoff.

Das Schwefelwasserstoffgas entwickelt man aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure in einer hinreichend weithalsigen Flasche. Der Kork derselben ist doppelt durchbohrt, durch die eine Bohrung geht ein langes Trichterrohr bis zum Boden der Flasche hinab, in der andern Bohrung ist ein rechtwinklich gebogenes Röhrchen befestigt, durch welche das entwickelte Gas den Apparat verlässt. Die Röhren müssen in Korke sowie dieser im Flaschenhalse gut luftdicht eingesetzt sein. Mit dem rechtwinklichen Röhrchen ist die auf den Boden einer mit etwas Wasser gefüllten Waschflasche hinabreichende Röhre verbunden. Aus der Waschflasche leitet man das Gas in die zu behandelnde Flüssigkeit. Man bringt zunächst Stücke von Schwefeleisen in die Entwickelungsflasche, giesst nach Verschliessung der Flasche zunächst durch die Trichterröhre Wasser ein, so dass die Stücke völlig unter dessen Niveau sind, giesst dann allmälig englische Schwefelsäure durch die Trichterröhre ein und erhält durch öfteren weiteren

[illegible]

[illegible]

Schwefelammonium

[illegible] man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in [illegible] Flüssigkeit bis zur Sättigung mit dem Gase mit Zusatz [illegible] Ammoniak-[illegible]. Man bewahrt es am Besten in [illegible] ganz damit gefüllten Flaschen auf, da es sich an der Luft [illegible] unter [illegible] und nachheriger Abscheidung von Schwefel zersetzt.

Chlorgas

35. entwickelt man [illegible] geräumigen Kolben am Besten [illegible] gemengt mit 15 Theilen feingepulvertem [illegible] Mischung von 45 Theilen [illegible] Wasser giesst. Man schüttelt [illegible] auf den Kolben einen gut schliessenden [illegible] ein rechtwinklich gebogenes [illegible] mit einer Waschflasche [illegible] Chlorgas [illegible] zunächst [illegible] ein Wenig über 20° warmes Wasser [illegible] damit zu behandelnde Flüssigkeit. Beginnt [illegible] nachzulassen, so unterstützt man sie durch Erwärmen des Kolbens. Statt der angegebenen Mischung kann man auch Braunstein [illegible] rohe Salzsäure, die sich bereits im Kolben befindet, schnell einschütten, gut umschütteln, den Kork aufsetzen und wenn die Entwickelung nachlässt erwärmen, doch ist darauf zu achten, dass die Mischung dünnflüssig sein muss.

Chlorwasser

bereitet man durch Sättigen von destillirtem Wasser mit Chlorgas bei etwa 10 bis 20° Temperatur. Man bewahrt das Chlorwasser am Besten in einer Flasche auf, die sich in einem Pappfutteral befindet, da es sich im Lichte bald zerlegt. Es soll stark nach Chlorgas riechen.

**Chlorkalk** käuflich.

Lackmuslösung.

36. VOGEL's Vorschrift: 16 grm. käufliches Lackmus werden feingepulvert in einem Cylinderglase mit 120 Ccm. kaltem destillirten Wasser übergossen und 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Dieser das freie Alkali enthaltende Auszug wird fortgegossen und der Rückstand im Cylinderglase wieder mit 120 Ccm. Wasser 24 Stunden stehen gelassen, abgegossen, in zwei gleiche Theile getheilt, der eine Theil mit verdünnter Salpetersäure versetzt bis die Flüssigkeit eben roth erscheint und dann mit dem andern Theile vermischt, wodurch eine röthlich blaue Flüssigkeit entsteht. Diese wird ohne Kochen zur Trockne abgedampft und der Rückstand in wohlverschlossenem Glase aufbewahrt; er löst sich völlig und leicht in Wasser. (Chem. Centralbl. 1863. No. 3.)

Vorschrift von BERTHELOT und DE FLEURIEU: Concentrirte wässrige Lackmuslösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, einige Minuten im Sieden erhalten, dann nach theilweisem Erkalten mit Barytwasser bis zur deutlichen Blaufärbung versetzt. Durch Einleiten von Kohlensäure und Aufkochen wird der Barytüberschuss gefällt, filtrirt und die Flüssigkeit mit $^1/_{10}$ Volumen Weingeist versetzt. (Ann. de chim. et de phys. [4] F. 5. p. 177.)

Hämatoxylintinctur und Hämatoxylinpapier.

WILDENSTEIN's Vorschrift: Man zerspaltet ein gutes Stück Blauholz, entnimmt von der frischen Fläche mit einem Hobel Späne von rein gelber (nicht rother) Farbe, bringt dieselben in eine verschliessbare Flasche möglichst dicht zusammengedrückt, übergiesst sie mit Alkohol, lässt 24 Stunden stehen, giesst dann die noch schwache Tinctur auf eine gleiche Menge Späne in einer andern Flasche und wechselt nach 24 Stunden nöthigenfalls nochmals die Späne. Die so erhaltene Tinctur hat eine röthlichgelbe, mit viel Wasser verdünnt eine fast citronengelbe Farbe. Sie ist vor Ammoniak gut zu verwahren; in gut verschlossenen Flaschen hält sie sich lange unverändert.

Man tränkt mit der Tinctur Streifen von schwedischem Filtrirpapier, das vorher mit Salzsäure, dann mit Wasser völlig ausgewaschen und getrocknet war. Nun trocknet man die Papierstreifen in warmer, ammoniakfreier Luft (am Besten im Trockenapparate über Schwefelsäure) und bewahrt sie in gut verkorkten Flaschen auf. Das Papier soll die Farbe des Nanking haben. Freies Ammoniak, Alkalien und alkalische Erden erzeugen je nach der Natur und Menge rothe, violette und veilchenblaue Färbung. Brunnenwasser röthet das Papier schwach.

Eine Flüssigkeit, die ein Milliontel Ammoniak enthält, giebt mit einigen Tropfen der Tinctur noch orangerothe Färbung. Eisen-, Blei-, Zinn-, Kupfer- und Antimonsalze geben mit der Tinctur noch bei sehr grosser Verdünnung bemerkbare violette oder blauschwarze Färbung. (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1863. Bd. 2. S. 10.)

Indigolösung.

Man reibt einen Theil fein pulverisirten Indigo allmälig mit 5 Theilen rauchender Schwefelsäure zusammen, trägt die dicke Masse in 20 Theile Wasser ein und stumpft die freie Schwefelsäure mit kohlensaurem Kalk ab und filtrirt. Man benutzt die Indigolösung zur Entdeckung oxydirender Stoffe wie Salpetersäure und reducirender Körper, z. B. Harnzucker.

Die Indigolösung ist gut verschlossen aufzubewahren.

### Nessler's Reagens auf Ammoniak.

37. Man löst 2 grm. Jodkalium in 50 Ccm. Wasser und fügt Quecksilberjodid unter Erwärmen so lange hinzu, bis etwas ungelöst bleibt, lässt erkalten, verdünnt mit 20 Ccm. Wasser und versetzt 2 Theile dieser Lösung mit 3 Theilen concentrirter Kalilauge, ein etwa entstehender Niederschlag wird abfiltrirt und die Flüssigkeit gut verschlossen aufbewahrt.

Die geringsten Spuren Ammoniak geben mit dieser Flüssigkeit gelbe Färbung, durch Zusatz von mehr Ammoniak entsteht brauner Niederschlag von Hydrargyrammoniumjodid.

---

# III. Abtheilung.

## Zusammensetzung, Eigenschaften und Methoden des Nachweises der einzelnen anorganischen und organischen Stoffe.

### A. Anorganische Stoffe.

38. Jeder Theil eines thierischen oder menschlichen Körpers, sei er eine mit Flüssigkeit imbibirte geformte Masse, wie Fleisch, Drüsensubstanz, sei er wie z. B. die Secrete eine Flüssigkeit, lässt sich in

Wasser und eine Anzahl fester Körper zerlegen. In jedem Organe eines Thieres, in jeder seiner Flüssigkeiten sind C, H, N, O, in verschiedenen chemischen Combinationen enthalten; alle hinterlassen ferner beim Glühen mehr oder weniger Asche. Die chemischen Stoffe, welche man als Bestandtheile des Körpers kennen gelernt hat, werden in organische und anorganische eingetheilt, je nachdem dieselben Kohlenstoff enthalten oder nicht. Die Aschen können abgesehen von der Kohlensäure nie organische Stoffe enthalten, aber sie stellen durchaus nicht immer die Gesammtheit der anorganischen Stoffe dar, welche in der geglühten Substanz enthalten waren, da Ammoniakverbindungen beim Erhitzen leicht verflüchtigt werden, auch Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, wenn sie nicht mit feuerbeständigen Basen verbunden sind, beim Glühen verdampfen oder sich zerlegen. Die Bildung der Aschen ist sonach zunächst abhängig vom Vorhandensein von in schwacher Glühhitze nicht flüchtigen Metallen.

Die Betrachtung der anorganischen Stoffe ist der der organischen im Folgenden vorausgeschickt, da sie eine ziemlich gut abgegrenzte Klasse bilden, soweit sie die Bestandtheile der Aschen sind. Das Ammoniak und seine Verbindungen bilden dann gleichsam den Uebergang zu den organischen Stoffen, aus denen es bei der Zersetzung derselben fast immer entsteht, wenn diese Stoffe Stickstoff enthalten.

Die sämmtlichen in diesem Lehrbuche angegebenen Formeln beziehen sich auf die Atomgewichte $H = 1$, $C = 12$, $O = 16$, $N = 14$, $S = 32$, $P = 31$, $Fe = 56$ u. s. w.

## Die Alkalimetalle.

39. Kalium und Natrium finden sich fast in jeder thierischen Asche neben einander; einige Male ist auch Lithium nachgewiesen. Die Verbindungen der Alkalimetalle, welche in den thierischen Organen und den daraus gewonnenen Aschen vorkommen, sind fast sämmtlich in Wasser leicht löslich, werden aus ihren wässrigen Lösungen weder durch kohlensaures noch durch oxalsaures Ammoniak gefällt, sind in der Rothglühhitze nicht bemerkbar flüchtig, schmelzen dagegen in der Weissglühhitze und verflüchtigen sich dann allmälig unter Nebelbildung. Am flüchtigsten sind die kohlensauren und die Chlorverbindungen, weniger die schwefelsauren und phosphorsauren Salze dieser Metalle. Am leichtesten flüchtig sind die Kaliumverbindungen, am Wenigsten die Natriumverbindungen. Lithium steht in der Mitte. (Bunsen Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 111. S. 262.)

## Kalium K.

40. Kalium findet sich besonders in der Asche der Muskeln, rothen Blutkörperchen, der Nerven, des Eidotter, der Milch, verbunden mit Chlor oder Schwefelsäure oder Phosphorsäure.

Man erkennt das Kalium in den Lösungen seiner Verbindungen an seinem Verhalten 1) gegen Platinchlorid, 2) gegen Weinsäure. Die Kalisalze geben nämlich in nicht sehr verdünnten Lösungen 1) mit einigen Tropfen Platinchlorid versetzt einen orangegelben, fein krystallinischen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, der in Wasser schwer, in Säuren leichter löslich, in Alkohol und Aether fast ganz unlöslich ist. 2) mit Weinsäure einen weissen krystallinischen Niederschlag von saurem weinsauren Kali, wenn die Lösung ziemlich neutral oder von organischen Säuren sauer war. Das saure weinsaure Kali löst sich in 180 Thl. kaltem Wasser, ist also die Lösung sehr verdünnt, so entsteht kein Niederschlag. Ist die Lösung nicht sehr concentrirt, so bildet sich der Niederschlag nur allmälig; Umschütteln beschleunigt seine Bildung. Abfiltrirt, getrocknet und geglüht giebt dieser Niederschlag einen kohligen Rückstand, der mit Wasser befeuchtet Lackmus stark blau färbt und mit Säuren braust. Aus nicht allzuverdünnten Lösungen wird Kalium durch Phosphormolybdänsäure gefällt, der Niederschlag ist gelb und feinpulverig wie phosphormolybdänsaures Ammoniak.

Kaliumverbindungen färben die Spiritus- oder Gasflamme violett. Zu dieser Prüfung glüht man zunächst das zum Oehr umgebogene Ende eines reinen dünnen Platindrahtes in der Flamme, bis keine leuchtenden Dämpfe mehr davon ausgehen, taucht ihn dann in die zu prüfende möglichst concentrirte Lösung oder nach Anfeuchten mit einem Tröpfchen Wasser in die Asche selbst, welche zu untersuchen ist, bringt dann das Oehr des Drahtes in den äusseren Saum der Flamme und beobachtet die davon ausgehende Färbung der letzteren. Ist Kalium fast allein zugegen, so erhält die Flamme über dem Platinöhr die bezeichnete violette Färbung, ist dagegen viel Natrium neben Kalium in der geprüften Substanz, so kann man das intensive Natriumlicht dadurch vom Auge abhalten, dass man die Flamme durch ein mit einer passend verdünnten Indigolösung gefülltes Glas mit parallelen Wandungen oder ein Hohlprisma beobachtet oder noch einfacher durch ein tiefblaues Kobaltglas. Dies letztere sowie die Indigolösung absorbiren das Natriumlicht stark, lassen dagegen das Kaliumlicht wenig geschwächt hindurchgehen*).

*) Cartmell Philos. Magaz. Novbr. 1858.

Die spectralanalytische Untersuchung des Kalium siehe §. 17.

Bei allen Untersuchungen auf Alkalimetalle u. s. w. durch Flammenfärbung ist es unerlässlich, dass keine organischen Stoffe, auch keine Kohle in der zu prüfenden Substanz enthalten sind, sowie dass die Gas- oder Spiritusflamme mit bläulichem Lichte brennt.

### Natrium Na.

41. Natrium findet sich besonders reichlich im Blutplasma, Harn, Pancreassecret, Galle des Menschen und der meisten Thiere, in serösen Transsudaten gebunden an Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure und andere organische Stoffe, als Milchsäure, Harnsäure u. s. w.

Selbst die concentrirtesten Lösungen von Natriumverbindungen werden durch Platinchlorid oder Weinsäure oder Phosphormolybdänsäure nicht gefällt. Eine frisch bereitete Lösung von antimonsaurem Kali giebt in nicht sehr verdünnten, neutralen oder schwach alkalischen Lösungen von Natronsalzen einen weissen krystallinischen Niederschlag von antimonsaurem Natron. Dieser Niederschlag löst sich in 300 bis 400 Thl. kaltem, leichter in heissem Wasser.

Den besten Nachweis des Natrium liefert die strahlend gelbe Flamme, welche man erhält, wenn man in gleicher Weise eine natriumhaltige Substanz in die Flamme bringt, wie es oben bezüglich der gleichen Prüfung auf Kalium (im vorigen Paragraphen) angegeben ist. Diese Reaction ist so scharf, dass nicht mehr sichtbare Staubtheilchen am Platinöhr diese Färbung deutlich erkennbar erzeugen, wenn gleich sehr vorübergehend. Ist in einer Substanz nicht zu geringe Spur von Natrium enthalten, so tritt dauerndes und intensiv strahlendes Leuchten ein. Beleuchtet man mit der gelben Natriumflamme Krystalle von saurem chromsaurem Kali oder eine mit Quecksilberjodid bestrichene Papierfläche, so erscheinen erstere farblos, letztere weiss.

Den Nachweis mittelst Spectralanalyse siehe §. 17.

### Lithium Li.

42. Lithium ist mittelst Spectralanalyse in Fleisch, Blut und Milch von Thieren, die lithiumhaltiges Futter genossen, einige Male in Spuren nachgewiesen.

Es färbt die Gas- oder Weingeistflamme intensiv roth, wenn es auf die oben §. 40. geschilderte Weise im Oehr des Platindrahtes geprüft wird.

Das schwefelsaure Lithion ist in Alkohol löslich, während die Sulfate des Natrium und Kalium unlöslich sind.

Zur Prüfung einer Asche auf Spuren von Lithium fällt man zuerst durch Barytwasser die Phosphorsäure, filtrirt, und fällt im Filtrate den Baryt durch verdünnte Schwefelsäure, erwärmt auf dem Wasserbade, filtrirt, dampft das Filtrat ein und erhitzt den Rückstand zur Entfernung der freien Schwefelsäure, indem man zuletzt einige Stückchen kohlensaures Ammoniak in den Tiegel bringt. Nach dem Erkalten laugt man die Masse mit absolutem Alkohol aus, filtrirt, dampft ein und prüft den Rückstand mittelst Spectralanalyse (siehe §. 17.).

### Calcium und Magnesium.

43. Calcium und Magnesium finden sich fast in allen Theilen der thierischen Organe. Strontium kommt gleichfalls bei Fütterung mit Strontium enthaltenden Nährstoffen vor. Calcium und Magnesium unterscheiden sich von den Alkalimetallen durch die Unlöslichkeit ihrer neutralen kohlensauren und phosphorsauren Salze in Wasser und grössere Feuerbeständigkeit.

Calcium Ca. In Knochen und Zahnsubstanzen reichlich abgelagert, in geringerer Menge in jeder thierischen Flüssigkeit, in vielen pathologischen Produkten, Verkalkungen an Arterien, im Knorpel, Tuberkelmassen, in Venensteinen, Harn-, Gallen-, Speichel-, Pancreas-Steinen reichlich. Das Calcium betrachtet man als in diesen Ablagerungen gebunden an Phosphorsäure, Kohlensäure, Fluor, Chlor, in den Lösungen als gebunden an Phosphorsäure oder Kohlensäure oder organischen Säuren, in den Fäces gebunden an Schwefelsäure und organischen Säuren sowie Kohlensäure und Phosphorsäure.

Kalksalze werden gefällt:

1) durch Oxalsäure oder oxalsaures Ammoniak in neutralen, alkalischen oder durch Essigsäure sauren Lösungen. Der weisse, sehr feinkörnige, zuweilen schwer filtrirbare Niederschlag, oxalsaurer Kalk, ist unlöslich in Wasser oder Alkohol, wird beim vorsichtigen Glühen ohne Verkohlung in kohlensauren Kalk beim heftigen Weissglühen besonders im Luft- oder Wasserdampfstrom in Aetzkalk verwandelt.

2) durch neutrale kohlensaure Alkalien in neutraler oder alkalischer Lösung. Der feine, weisse Niederschlag, kohlensaurer Kalk, ist leicht löslich in Säuren unter Aufbrausen. Saure kohlensaure Alkalien fällen die Kalksalze nicht oder nicht vollständig, dagegen entsteht nach ihrem Zusatz ein Niederschlag beim Kochen der Mischung.

3) durch phosphorsaures Natron in neutraler oder alkalischer Lösung. Der weisse, flockige, gallertige Niederschlag, phosphorsaurer

Kalk, ist leicht löslich in Säuren, auch in citronensaurem Ammoniak, unlöslich in Alkalilösungen.

4) durch Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze in nicht zu verdünnten wässrigen, vollständig in weingeistigen Lösungen. Der bald krystallinisch werdende Niederschlag, schwefelsaurer Kalk, ist löslich in 400 bis 500 Theilen Wasser, etwas leichter in Säuren oder concentrirten Salzlösungen, unlöslich in Alkohol.

Die salpetersauren und Chlorverbindungen des Calcium oder andere Kalksalze mit Salzsäure befeuchtet färben die Gas- oder Weingeist-Flamme gelbroth.

Magnesium. Mg. findet sich in geringer Quantität als fast steter Begleiter des Calcium in thierischen Organen; reichlich ist es gewöhnlich im Harne, auch in den Fäces enthalten, fast stets in Verbindung mit Phosphorsäure, oft als phosphorsaure Magnesia-Ammoniak in Krystallen (fauler Harn, Fäces etc.). Die Lösungen der Magnesium-Verbindungen werden durch schwefelsaure oder oxalsaure Alkalisalze aus verdünnten Lösungen nicht gefällt, dagegen treten Fällungen ein:

1) Bei Gegenwart von Chlorammonium durch Aetzammoniak und phosphorsaures Natron als allmälig entstehender, krystallinischer, in reinem Wasser sehr wenig, in Säuren auch in Essigsäure leicht löslicher weisser Niederschlag, phosphorsaure Magnesia-Ammoniak.

2) Durch kohlensaures Natron in neutraler Lösung bei Abwesenheit von Ammoniak-Verbindungen. Die Fällung ist nur durch Kochen der Mischung vollständig zu erhalten. Der bei gewöhnlicher Temperatur dargestellte weisse gallertige Niederschlag ist basische kohlensaure Magnesia.

Bei Gegenwart einer hinreichenden Menge von Ammoniaksalzen, z. B. Chlorammonium, entsteht in Lösungen der Magnesiasalze durch kohlensaures Kali oder Natron zunächst kein Niederschlag. Saure kohlensaure Alkalien fällen Magnesiasalze gar nicht; durch kohlensaures Ammoniak werden sie theilweise gefällt und bei Gegenwart von Chlorammonium tritt erst sehr spät schwache Fällung ein.

3) Durch Aetzkali, Natron, Kalk oder Barytwasser wird aus Lösungen der Magnesiasalze, Magnesiahydrat als flockiger Niederschlag ausgeschieden. Bei der Temperatur der Gas- oder Spiritus-Flamme giebt Magnesium keine leuchtende Flamme.

## Eisen und Mangan.

44. Eisen findet sich im rothen Farbstoffe des Blutes der Wirbelthiere, daher reichlich als Eisenoxyd in der Asche des Blutes, welche

durch dasselbe roth gefärbt erscheint. Ausser dem Blut ist besonders die Galle noch eisenhaltig, doch ist die Quantität hier schon sehr unbedeutend und in den übrigen thierischen Flüssigkeiten und Geweben zeigen sich nur Spuren davon, so z. B. im Harne. Freilich kann es im Inhalte des Darmkanals sich reichlich finden, da die Speisen fast stets eisenhaltig sind.

Bei der Prüfung auf Eisen hat man sehr darauf zu achten, dass die Reagentien und das benutzte Filtrirpapier eisenfrei seien, und dass kein Staub Eisenpartikel in die Flüssigkeit trägt.

In Leichen hat sich theils im Darmkanale, theils in verschiedenen Organen oft Vivianit, phosphorsaures Eisenoxydoxydul, gefunden, das einer Zersetzung der organischen Stoffe durch Fäulniss und Reduction des Eisenoxydes wohl stets seine Entstehung verdankt.

Mangan findet sich sehr häufig in geringen Spuren als Begleiter des Eisens in der Blutasche und in der Asche der Galle, doch ist sein Vorkommen in diesen Aschen durchaus nicht constant.

Beide Metalle sind in den hier in Betracht kommenden Verbindungen durchaus nicht flüchtig in der heftigsten Weissglühhitze; sie veranlassen also auch, wenn man sie in die Flamme des Brenners bringt, keine besondere Flammenfärbung; trotzdem kann es bei Veraschungen leicht geschehen, dass durch die entweichenden Gase wägbare Quantitäten von Eisenoxyd fortgerissen werden. Das Eisen findet sich in den Aschen nach völligem Verbrennen der Kohle stets als Eisenoxyd frei oder an Phosphorsäure gebunden. Das Mangan wandelt sich, wenn die übrigen Bestandtheile seiner Verbindungen flüchtig sind, beim Glühen in Oxyduloxyd um und so, meint man, sei es auch in Aschen enthalten; ist jedoch kohlensaures Alkali zugegen, so geht es beim Glühen an der Luft in Mangansäure über und dies liefert beim Auslaugen der Asche mit Wasser einen flockigen Niederschlag von Manganhyperoxydhydrat.

### Eisen Fe.

45. A. Lösungen, welche Eisen als Oxydul enthalten, werden gefällt:

1) Durch ätzende Alkalien flockig weiss (Eisenoxydulhydrat); der Niederschlag wird schnell grün, endlich rothbraun (Eisenoxydhydrat).

2) Durch Schwefelammonium in neutraler Lösung als flockiger, schwarzer Niederschlag, der sich aus verdünnten Lösungen allmälig, in der Wärme schneller absetzt; so lange die Ausfällung noch nicht völlig beendet ist, erscheint die Flüssigkeit grün gefärbt. Der Niederschlag, Schwefeleisen, ist leicht zerlegbar durch Mineralsäuren, wird

der Luft roth durch Oxydation zu basisch schwefelsaurem Eisenoxyd. In Schwefelammonium ist das Schwefeleisen völlig unlöslich.

3) Durch Ferrocyankalium in neutraler oder salzsaurer Lösung. Der weisse Niederschlag wird an der Luft schnell zu Berliner Blau umgewandelt.

4) Durch Ferridcyankalium in neutraler oder salzsaurer Lösung. Der blaue Niederschlag ist Turnbulls-Blau.

Die Eisenoxydul-Verbindungen nehmen aus der Luft Sauerstoff auf und gehen allmälig in Oxyd-Verbindungen über. Dieselbe Umwandlung wird durch Zusatz von übermangansaurem Kali oder durch Kochen mit Salpetersäure sofort erreicht.

B. Die Lösungen, welche das Eisen als Oxyd enthalten, werden gefällt:

1) Durch ätzende oder kohlensaure Alkalien. Der flockige, rothbraune, gallertige Niederschlag enthält Alkali und besteht im Uebrigen aus Eisenoxydhydrat, ist unlöslich in überschüssigem Alkali und verwandelt sich beim Erhitzen in pulveriges Eisenoxyd.

Befindet sich in der Lösung Weinsäure in hinreichender Menge, so treten diese Fällungen nicht ein.

2) Durch Schwefelammonium in neutraler oder alkalischer Lösung (auch bei Gegenwart von Weinsäure). Der schwarze Niederschlag (grüne Färbung bei starker Verdünnung) besteht aus Schwefeleisen; der Bildung des Letzteren geht eine Reduction des Oxydes zu Oxydul voran, bei der zugleich Schwefel abgeschieden wird.

3) Durch Ferrocyankalium in neutraler oder salzsaurer Lösung. Der blaue Niederschlag, Berliner Blau, wird durch Aetzalkali in Eisenoxydhydrat und Ferrocyanmetall zerlegt.

4) Durch Gallustinctur in neutraler Lösung schwarz (Dinte).

5) Durch phosphorsaures Natron in neutraler oder essigsaurer Lösung. Der gelblichweisse, flockige Niederschlag, phosphorsaures Eisenoxyd, ist unlöslich in Essigsäure, etwas löslich in überschüssigem Ammoniak, phosphorsaurem Natron oder essigsaurem Eisenoxyd.

6) Durch bernsteinsaures oder benzoësaures Ammoniak in neutraler Lösung; der rothbraune Niederschlag ist bernsteinsaures oder benzoësaures Eisenoxyd.

7) Durch Digeriren mit kohlensauren alkalischen Erden; der Niederschlag ist Eisenoxydhydrat und basisches Salz.

Durch Schwefelcyankalium werden selbst sehr verdünnte Lösungen von Eisenoxyd schön blutroth gefärbt, wenn die Lösung etwas freie Salzsäure enthält.

Schwefelwasserstoff fällt Eisen aus seinen Lösungen in verdünnten Mineralsäuren nicht, reducirt aber beim Erwärmen das Oxyd zu Oxydul unter Abscheidung von Schwefel. Metallisches Zink reducirt das Eisenoxyd in salzsaurer Lösung schnell zu Oxydul.

### Mangan Mn.

46. Das Manganoxydul wird aus seinen Lösungen gefällt:

1) Durch Kali- oder Natronlauge als weisses Oxydulhydrat, welches an der Luft schnell in braunes Oxyduloxydhydrat übergeht. Durch Aetzammoniak wird das Oxydul bei Gegenwart von Ammoniaksalzen und Ausschluss der Luft nicht gefällt; bei Zutritt der Luft bildet sich allmählich der obige braune Niederschlag.

2) Durch Schwefelammonium in concentrirter Lösung sogleich, in verdünnter allmälig als gelblicher oder fleischrother Niederschlag, Schwefelmangan, welcher in Schwefelammonium unlöslich ist, an der Luft bald braun wird durch Umwandlung in Oxyduloxydhydrat. Bei Gegenwart von viel Aetzammoniak ist Mangan schwer aus verdünnten Lösungen durch Schwefelammonium fällbar.

3) Durch kohlensaure oder phosphorsaure Alkalien, weisser Niederschlag. Durch kohlensaure alkalische Erden wird das Oxydul nicht gefällt.

Aus essigsaurer Lösung wird Mangan durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, auch nicht durch kohlensauren Baryt aus salzsaurer Lösung.

Eine Probe einer manganhaltigen Substanz mit etwas trockner Soda und Salpeter auf Platinblech heftig geglüht, giebt eine blaugrüne geschmolzene Masse (mangansaures Alkali, sehr scharfe und sichere Probe).

Erhitzt man eine manganhaltige Substanz mit etwas syrupöser Phosphorsäure und Salpeter im Porzellantiegel, so erhält man eine schöne, violette, geschmolzene Masse von phosphorsaurem Manganoxyd.

Bringt man in einem Probirröhrchen auf etwas Bleihyperoxyd oder Mennige etwas von einer chlorfreien manganhaltigen Flüssigkeit, fügt verdünnte Salpetersäure hinzu und erhitzt zum Sieden, so tritt schöne violette Färbung der Flüssigkeit durch gebildete Uebermangansäure ein.

### Kupfer Cu.

47. Das Vorkommen von Kupfer in Leber und Galle der Menschen und Säugethiere ist fast constant, im Blute von Menschen ist es öfter in Spuren nachgewiesen; im Blute einiger Krebs- und Schnecken-

arten, auch im Blute von Cephalopoden ist es reichlich und constant gefunden.

In welcher Verbindung das Kupfer in diesen thierischen Theilen sich befindet, ist unbekannt.

Bei Darstellung der Aschen kupferhaltiger organischer Massen durch Glühen bei Luftzutritt wird es stets als Oxyd gewonnen.

Die Lösungen des Kupferoxydes werden gefällt:

1) Durch Kali- oder Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur als gelatinöser, flockiger, blauer Niederschlag, Kupferoxydhydrat. Dieser Niederschlag entsteht nicht bei Gegenwart von viel Ammoniak oder gewisser organischer Stoffe. Das Oxydhydrat verwandelt sich beim Kochen der Flüssigkeit, in der es suspendirt ist, in schwarzes, feinflockiges oder pulveriges Oxyd mit weniger Hydratwasser.

2) Durch Schwefelwasserstoff in verdünnter, saurer, neutraler Lösung als schwarzes, flockiges, in Wasser oder Schwefelammonium ein wenig lösliches Schwefelkupfer.

3) Durch kohlensaures Natron als grünlich blaues, basisch kohlensaures Kupferoxyd.

4) Durch Ferrocyankalium als kapuzinerbraunes Ferrocyankupfer (in sehr verdünnter Lösung entsteht nur braune Färbung derselben).

5) Durch metallisches Eisen oder Zink als metallisches Kupfer, welches das in die Lösung gestellte Eisen- oder Zinkstück als cohärente Schicht überzieht.

6) Durch Traubenzucker in alkalischer Lösung und Abwesenheit von Ammoniak als gelbes oder rothes Kupferoxydul.

Aetzammoniak oder kohlensaures Ammoniak bewirken in neutralen oder sauren Lösungen zunächst Niederschläge, beim Zusatz eines Ueberschusses jedoch eine noch bei geringem Kupfergehalte der Lösung bemerkbare blaue Färbung der wieder klar gewordenen Flüssigkeit durch gelöstes Kupferoxyd-Ammoniak.

Alle Kupfersalze färben besonders nach Zusatz von etwas Salzsäure die Gas- oder Weingeist-Flamme schön grün.

Den Nachweis siehe im folgenden Paragraphen.

### Blei Pb.

48. Blei ist hier und da im Blute in Spuren nachgewiesen, zuweilen auch in der Leber. Bei Bleikranken ist es in den Knochen, Muskeln, Leber, Harn gefunden.

Sowie das Kupfer wird das Blei durch Schwefelwasserstoff aus nicht zu saurer Lösung als Schwefelmetall ausgeschieden. Durch Electrolyse

erhält man es (wie das Kupfer) selbst aus den verdünntesten Lösunge am positiven Pole als Metall. In Salpetersäure wird das Blei ebens wie Schwefelblei leicht gelöst, während es durch Salzsäure aus concen trirterer, durch Schwefelsäure auch aus verdünnter Lösung in Verbin dung mit diesen Säuren abgeschieden wird. In kochendem Wasser lös sich das Chlorblei ziemlich reichlich.

Um Kupfer oder Blei in Flüssigkeiten oder Organen nachzuweisen bedient man sich mit Vortheil der Electrolyse: Man mischt die zu prüfende Substanz, die möglichst mechanisch vorher zu zerkleinern ist in einer Porzellanschale mit verdünnter Salzsäure und trägt unter Er hitzen der Mischung auf dem Wasserbade allmälig kleine Portionen chlorsaures Kali ein, so lange bis die Flüssigkeit hellgelb geworden is und die organischen Stoffe nur gelblichweisse, flockige oder faserige Massen hinterlassen haben. Man filtrirt jetzt ab, wäscht den Nieder schlag einige Male mit heissem Wasser aus und engt die Flüssigkeit im Wasserbade auf ein kleines Volumen ein (färbt sie sich dabei dunkel braun, so fügt man noch ein wenig chlorsaures Kali hinzu). Man giess dann die concentrirte, noch saure Lösung in eine Flasche, deren Boden abgesprengt und durch ein wasserdicht übergebundenes Stück gutes vegetabilisches Pergament ersetzt ist, und hängt diese Zelle in einen Becherglase von etwas grösserem Durchmesser, welches mit verdünnter Schwefelsäure zum Theil gefüllt ist, so auf, dass das Niveau der Flüssig keit in der Zelle und dem Becherglase ungefähr gleich hoch stehen bringt ein Stück Platinblech an einem hinreichend starken Platindraht befestigt in der Weise unter den Pergamentboden der Zelle, dass es horizontal und ziemlich dicht an dem Boden anliegt, ein gleiches mit Platindraht verbundenes Platinblech in die Zelle ein, so dass es hori zontal über dem Pergament liegt, und verbindet den ersteren Draht mit dem positiven, den letzteren mit dem negativen Pole einer galva nischen Batterie von etwa 4 Grove'schen oder Bunsen'schen Elemen ten. Sofort soll sich Entwickelung von Gasen an beiden Electroden einstellen; ist sie zu stürmisch, so schaltet man ein Element für's Erste aus. Man lässt etwa 6 Stunden den Strom in Thätigkeit (ist die Quan tität der Flüssigkeit gross, etwas länger, ist sie klein, so sind ein paar Stunden völlig ausreichend), unterbricht dann die Leitung, nimmt Platin draht und Blech aus der Zelle, spült ein paar Male mit destillirtem Wasser ab und stellt sie dann in ein Probirglas in verdünnte Salpeter säure, erhitzt zum Kochen, giesst die Lösung ab und verdunstet in ei kleinen Schale auf dem Wasserbade. Ist Blei vorhanden, so giebt Rückstand mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure einen weis

Niederschlag, der abfiltrirt, mit dem Filter getrocknet und mit Soda auf Kohle mittelst des Löthrohrs zum Schmelzen erhitzt regulinisches Blei giebt, welches durch Waschen, Schlemmen mit Wasser in einer Reibschale gereinigt und durch Reiben zum Blech ausgewalzt wird. Ist dagegen Kupfer zugegen, so giebt der obige Rückstand auch nach dem Zusatz von Schwefelsäure (behufs Prüfung auf Blei) mit Aetzammoniak im Ueberschusse dunkelblaue Lösung und nach dem Verdunsten dieser Lösung und Ansäuern mit Salzsäure, mit Ferrocyankalium einen braunen Niederschlag. Schon beim Herausnehmen der Electrode aus der Zelle erkennt man, ob eine Ablagerung eines rothen oder grauen Metalls stattgefunden hat. Die oben angegebenen Reactionen der Metalle dienen zur weiteren Bestätigung.

### Quecksilber Hg.

49. Nach langem Mercurgebrauche findet sich Quecksilber in Leber und Harn der Menschen, wenn auch nicht constant.

Die Flüssigkeit des Quecksilbers bei gewöhnlicher Temperatur und die leichte Verbindung mit edlen Metallen, sowie seine Flüchtigkeit unter der Glühhitze machen es leicht, dies Metall von andern zu unterscheiden und zu trennen. Man bedient sich zu seinem Nachweis am Besten derselben Methode, wie sie im vorigen Paragraphen für Kupfer und Blei vorgeschrieben ist, nur mit dem Unterschiede, dass bei der Electrolyse ein kleines Goldblättchen als negative Electrode in die Zelle gesenkt wird. Hat sich nach 6—24stündiger Einwirkung des Stromes das Goldblättchen heller gefärbt, so ist die Anwesenheit des Quecksilbers wahrscheinlich. Man unterbricht nach der angegebenen Zeit den Strom, wäscht das Goldblättchen mit einigen Tropfen Wasser, bringt es mit seinem zusammengebogenen Zuleitungsdraht in ein enges Glasrohr, welches am andern Ende in ein Capillarrohr ausgezogen ist, und schmilzt dann das weitere Ende der Röhre zu, so jedoch, dass das Goldblättchen selbst in diesem zugeschmolzenen Theil der Röhre sich befindet und hat sich nach etwa 5 Minuten ein Beschlag im kälteren Theile der Röhre gebildet, so treibt man diesen in das Capillarrohr, erhitzt nochmals das Gold und treibt das etwa noch entwickelte Quecksilber gleichfalls in das Capillarrohr. Dann schmilzt man den Theil der Röhre, welcher das Goldblättchen enthält, ab, indem man die Röhre in der Flamme etwas auszieht, lässt erkalten, schneidet die ausgezogene Spitze ab und bringt ein wenig Jod in das Röhrchen, schmilzt dann wieder zu und treibt durch Erwärmen das Jod zu dem Beschlag im Innern des Röhrchen, den man für Quecksilber hält. Erscheinen dabei

ausser braunen auch noch rothe und gelbe Ringe (Jodquecksilber), welche durch Erhitzen leicht weggetrieben sich an andern Orten des Röhrchen wieder niederschlagen, so zeigt dies mit Sicherheit das Vorhandensein von Quecksilber an, und diese Reaction ist so fein, dass sie selbst eintreten kann, wenn der Quecksilberbeschlag im Röhrchen nicht deutlich sichtbar ist.*)

## Säuren.

### Schwefelwasserstoff $H_2S$.

50. Als ziemlich constanter Bestandtheil findet sich Schwefelwasserstoff in dem Gemisch der Gase im Dickdarm, oft auch im übrigen Darme, er bildet sich bei der Fäulniss in Leichentheilen, sowie in brandigen Abscessen, Pyopneumothorax, faulendem Eiter auf Geschwüren. In Verbindung mit Alkalimetallen erhält man es beim Kochen vieler schwefelhaltiger, organischer Substanzen mit Alkalilauge oder beim Glühen von schwefelsauren Salzen mit Kohle bei gehindertem Luftzutritt.

Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, wie faule Eier riechendes, vom Wasser reichlich absorbirbares Gas; es färbt feuchtes, blaues Lackmuspapier roth (an der Luft getrocknet wird dies wieder blau), brennt mit bläulicher Flamme und wird durch Chlor, Ozon u. s. w. zu Wasser resp. Salzsäure oxydirt unter Abscheidung oder gleichzeitiger Oxydation des Schwefels. Mit Alkalien verbindet sich Schwefelwasserstoff zu in Wasser löslichen, an der Luft sehr veränderlichen Schwefelmetallen; mit den schweren Metalloxyden giebt er meist stark gefärbte Niederschläge. Blei- und Silberlösungen werden durch Schwefelwasserstoff schwarz gefällt und das niederfallende Schwefelsilber oder Schwefelblei ist in verdünnter Säure unlöslich.

Zum Nachweise des Schwefelwasserstoffs dienen ausser dem charakteristischen Geruche noch folgende Proben: 1) Ein Schwefelwasserstoff enthaltendes Gasgemenge färbt einen mit einer Lösung von essigsaurem Blei und etwas Ammoniak befeuchteten Papierstreifen schwarz; 2) einen mit einer Lösung von Nitroprussidnatrium und einem Tropfen verdünnter Natronlauge befeuchteten Papierstreifen purpurroth.

Die geringsten Spuren von Schwefelwasserstoff findet man in Gasgemengen, wenn man dieselben durch eine mit überschüssigem Aetznatron versetzte Bleizuckerlösung streichen lässt.

---

*) Im Wesentlichen nach Schneider. Ueber das chemische und electrolytische Verhalten des Quecksilbers u. s. w. Sitzungsbericht d. Wiener Akad. d. W. Bd. 40. S. 239. 1860.

In Flüssigkeiten weist man den an Alkalien gebundenen Schwefelwasserstoff auf die gleiche Weise nach wie in Gasgemengen, indem man jene Lösungen selbst statt der getränkten Papierstreifen in die Flüssigkeiten bringt.

Freier Schwefelwasserstoff färbt Nitroprussidnatrium-Lösung nicht, aber sofort nach Zusatz von Alkali.

## Chlorwasserstoff HCl.

51. Chlor findet sich gebunden an Kalium, Natrium, Calcium in fast allen Theilen des thierischen und menschlichen Körpers; nur im Magensafte ist bei Menschen und Säugethieren freie Salzsäure oder an organische Stoffe gebundene nachgewiesen. Besonders reichlich sind Chlormetalle, abgesehen vom Magensafte im Blutserum, in Transsudaten und im Harne enthalten.

Der Chlorwasserstoff ist ein farbloses, mit Wasserdampf oder mit Ammoniakgas weisse Nebel bildendes Gas. Eine mehr oder weniger gesättigte Lösung dieses Gases in Wasser ist die bekannte Salzsäure. Durch stark oxydirende Substanzen, z. B. durch Manganhyperoxyd, wird der Chlorwasserstoff in Chlor und Wasser umgewandelt. Die Verbindungen mit Alkalien sind leicht löslich in Wasser, krystallisiren im regulären Systeme, meist als Würfel, in unreinen Lösungen auch in Octaëder-, Pyramidenwürfel- und Tetraëderform. Chlorkalium sowie Chlornatrium schmelzen in der Weissglühhitze und sind dann etwas flüchtig, das Chlorammonium sublimirt bereits unter der Rothglühhitze, ist aber bei 100° nicht bemerkbar flüchtig. Chlorkalium und Chlornatrium sind sehr schwer löslich in absolutem Alkohol, leichter in Weingeist, unlöslich in Aether. Chlorammonium ist leichter löslich in Alkohol, auch etwas löslich in Aether. Durch freie Schwefelsäure werden diese Salze in freien Chlorwasserstoff und schwefelsaure Salze umgewandelt, durch Abdampfen und Erhitzen mit viel Salpetersäure in salpetersaure Salze.

Die übrigen Verbindungen mit Basen sind fast alle leicht löslich in Wasser, Chlorblei ist schwer, Chlorsilber und Quecksilberchlorür unlöslich in Wasser. Eine saure oder neutrale wässrige Lösung, welche Chlorwasserstoff enthält, wird durch salpetersaures Silberoxyd gefällt; der weisse, besonders beim Erwärmen sich käsig absetzende Niederschlag, Chlorsilber, ist unlöslich in Salpetersäure, färbt sich im Lichte grauviolett, ist leicht löslich in Ammoniak.

Chlorcalcium und Chlormagnesium sind sehr hygroscopisch, leicht löslich in Wasser oder Alkohol, nicht in Aether; beim heftigen Erhitzen

verliert das letztere Chlorwasserstoff und die wässrige Lösung des Rückstandes reagirt alkalisch.

Der Nachweis der Chlorwasserstoffsäure beruht auf der Unveränderlichkeit ihrer Verbindungen mit Kali oder Natron in der Rothglühhitze und dem angegebenen Verhalten der Lösungen gegen salpetersaures Silberoxyd und Salpetersäure, Schwärzung des Niederschlags durch das Licht, Löslichkeit desselben in Aetzammoniak.

### Fluorwasserstoff HFl.

52. Fluor findet sich in meist zweifelhaften Spuren im Blute, der Milch, im Harne; gut nachweisbar in den Knochen und Zahnsubstanzen. Man nimmt an, dass es hier stets an Calcium gebunden sei.

Um Flüssigkeiten oder Gewebe auf Fluor zu prüfen, trocknet man sie, verascht den Rückstand, extrahirt die Asche, wenn sie viel lösliche Salze enthält, mit Wasser, ohne jedoch viel auszuwaschen. Den Rückstand bringt man dann in einen Platintiegel, giesst einen Ueberschuss concentrirter Schwefelsäure darauf und bedeckt den Tiegel sofort mit einem in folgender Weise vorbereiteten Uhrglase. Man überzieht ein solches Uhrglas an der convexen Seite mit geschmolzenem Wachs in dünner Schicht, und gravirt in diesen Ueberzug mittelst eines spitzen Hölzchens einen Buchstaben in der Weise, dass in dieser Gravirung die spiegelnde Glasfläche entblösst ist. Man bedeckt mit diesem Glase, die convexe Seite nach unten, den Tiegel, doch darf es die Flüssigkeit im Tiegel nicht berühren, bringt oben in seine Höhlung einige Tropfen Wasser und stellt nun den Tiegel auf einen auf etwa 40° erwärmten Stein. Indem man zuweilen die Masse im Tiegel mit einem Platindrahte umrührt, lässt man 24 Stunden stehen, entfernt dann durch Schmelzen des Wachses und Waschen mit Steinöl den Wachsüberzug, trocknet das Glas und beobachtet, ob der in den Wachsüberzug gravirte Buchstabe auf der Glasfläche aufgeätzt erscheint, und wenn er nicht sichtbar ist, ob er beim Anhauchen des Glases zum Vorschein kommt. Fluormetalle werden durch concentrirte Schwefelsäure unter Freiwerden von Fluorwasserstoff zerlegt, der gasförmige Fluorwasserstoff greift die Glasfläche an, indem er Fluorsilicium, Fluormetall und Wasser bildet; auf diesen Processen beruht die Erkennung der Fluorverbindungen.

### Schwefelsäure $SH_2O_4$.

53. Die Schwefelsäure in sehr geringer Menge im Blute u Gewebsflüssigkeiten, mit Ausnahme der Milch auch in allen Se enthalten, findet sich nur im Harne etwas reichlicher; selbst Sch

von schwefelsaurem Kalke sind hier beobachtet. Sie ist im Trinkwasser und fast allen Nahrungsmitteln enthalten und bildet sich ausserdem im Thierkörper als Oxydationsprodukt der Albuminstoffe.

Die reine Schwefelsäure stellt eine erst weit über 100° flüchtige, mit Wasser, Alkohol oder Aether in jedem Verhältnisse mischbare, farblose Flüssigkeit dar. Sie ist bei gew. Temperatur die stärkste Säure und treibt alle leichter flüchtigen Säuren aus ihren Verbindungen beim Erwärmen aus.

Die neutralen schwefelsauren Salze sind in Alkohol und Aether unlöslich; beim Glühen mit Kohle werden sie zu Schwefelmetallen reducirt; beim Glühen mit Soda und Kohle geben sie Schwefelnatrium, welches in Wasser gelöst metallisches Silber schwarz färbt (Schwefelsilber) und beim Zusatz von Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelt.

Die Lösungen schwefelsaurer Salze werden gefällt:

1) Durch Chlorcalcium in concentrirter Lösung. Der krystallinische Niederschlag, schwefelsaurer Kalk, bildet sich, wenn die Lösung nicht sehr concentrirt ist, allmälig, ist in viel Wasser löslich, leichter in Salzlösungen, unlöslich in Weingeist.

2) Durch Chlorbarium oder salpetersauren Baryt. Der sehr feinkörnige, leicht durch's Filter gehende Niederschlag, schwefelsaurer Baryt, ist unlöslich in Wasser, kaum löslich in Säuren. In sehr verdünnten Lösungen entsteht er erst nach einigen Secunden. Durch Erwärmen und Zusatz von Chlorammonium wird er besser filtrirbar.*)

3) Durch essigsaures Bleioxyd. Der weisse feinkörnige Niederschlag, schwefelsaures Bleioxyd, ist sehr schwer löslich in Wasser oder verdünnten Säuren.

Man benutzt zum Nachweis der Schwefelsäure vor Allem das Verhalten gegen Barytsalze, da dies keine Verwechselung zulässt.

## Unterschweflige Säure $S_2H_2O_3$.

Von Schmiedeberg**) und Meissner***) als fast constanter Bestandtheil des Katzenharns und sehr häufiger Bestandtheil des Hundeharns nachgewiesen. Ihr Auftreten in diesen Harnen steht wahrscheinlich in Beziehung zum Cystin, welches im Hundeharne nicht selten ist.

Die unterschweflige Säure ist im freien Zustande nicht bekannt, in Verbindung mit Natrium erhält man sie am Einfachsten durch Kochen einer Lösung von schwefligsaurem Natron mit gepulvertem Schwefel. Ihre Alkali- und alkalischen

*) Stark mit Salzsäure oder Salpetersäure versetzte Lösungen geben mit Chlorbarium einen weissen, krystallinischen, in Wasser leicht löslichen Niederschlag.

**) Schmiedeberg Arch. d. Heilkunde 1867. p. 422.

***) Meissner Zeitschr. f. rat. Med. 1868. Bd. 31. p. 322. Anm.

Erdsalze sind ebenso wie das Magnesium und Zinksalz in Wasser löslich, am wenigsten das Barytsalz, es entsteht daher ein Niederschlag von unterschwefligsaurem Baryt, wenn man eine nicht allzuverdünnte Lösung des Alkalisalzes mit Chlorbarium versetzt. Das Silbersalz ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in überschüssigem unterschwefligsaurem Alkali. Das unterschwefligsaure Silber schwärzt sich bald durch Bildung von Schwefelsilber. Das Kalk- sowie das Strontiansalz zersetzen sich beim Kochen der Lösung unter Abscheidung von Schwefel. Versetzt man die Lösung eines unterschwefligsauren Salzes mit Salzsäure, so trübt sich die Flüssigkeit bald durch Abscheidung von amorphem Schwefel, in der Lösung ist dann schweflige Säure.

Schmiedeberg stellte unterschwefligsauren Baryt aus Hunde- oder Katzenharn dar, indem er zunächst den Harn mit Kalkmilch und salpetersauren Kalk fällte, dann durch Kohlensäure in Filtrate den Kalk entfernte, mit Essigsäure oder Salpetersäure neutralisirte und mit Bleiessig fällte. Den mit Wasser ausgewaschenen Bleiniederschlag zerlegte er mit kohlensaurem Ammoniak, entfärbte mit Thierkohle, erwärmte mit Aetzbaryt so lange Ammoniak ausgetrieben wurde, fällte den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure und dampfte das Filtrat zur Krystallisation ein.

Meissner behandelte den Harn sogleich mit Barytwasser im Ueberschusse, filtrirte, dampfte ein, fällte mit Weingeist. Der dicke weisse Niederschlag löste sich grösstentheils in kochendem Wasser und beim Abdampfen und nachherigem Erkalten der Lösung schied sich der unterschwefligsaure Baryt in schönen farblosen Krystallen ab.

Gegen diese Darstellungsmethode ist nur einzuwenden, dass Cystin, welches jedenfalls oft in diesen Harnen vorkommt, bei diesem länger Erwärmen mit Barytwasser Schwefelbarium und durch Einwirkung der Luft unterschwefligsauren Baryt liefern kann.

Den einfachsten Nachweis der unterschwefligen Säure im Harne erhält man durch Zusatz von starker Salzsäure, der Harn wird bei ihrer Anwesenheit bald milchigtrübe und setzt im Verlaufe mehrerer Tage Schwefel mit andern Substanzen (Kynurensäure etc.) ab. Der Schwefel kann dann mit frisch rectificirtem Schwefelkohlenstoff gelöst und durch Verdunst der Lösung rein erhalten werden.

## Phosphorsäure $PH_3O_4$.

54. Nächst dem Calcium ist die Phosphorsäure im Körper der Wirbelthiere am reichlichsten von allen anorganischen Substanzen enthalten und zwar besonders in den Knochen und Zähnen, hier nur an Calcium und Magnesium gebunden; sie findet sich mit diesen Metallen und mit Alkalimetallen verbunden in geringer Menge in allen thierischen Flüssigkeiten, besonders auch im Harne, ist ein gewöhnlicher Bestandtheil der Harnsteine und anderer Concremente und bildet sich bei der Zerlegung des Lecithins und der Glycerinphosphorsäure.

Sie ist eine farblose Säure, die bei gew. Temperatur leich[illegible] ihren neutralen Salzen einen Theil des Metalls an andere Säuren und saure Salze bildet, in der Hitze dagegen die meisten Säur[illegible] ihren Salzverbindungen austreibt. Beim Erhitzen geht sie unter V[illegible]

verlust in Pyro- und endlich in Metaphosphorsäure über, welche durch Glühen mit kohlensaurem Natron wieder in gewöhnliche Phosphorsäure umgesetzt werden. Beim lebhaften Erhitzen der freien Säure in offener Platinschale verdampft sie, ihre neutralen Alkalisalze werden beim Erhitzen mit Kohle nicht zerlegt, die Verbindungen mit schweren Metallen dagegen werden durch Glühen mit organischen Stoffen zersetzt.

Die Phosphorsäure ist dreibasisch, giebt also mit Metallen drei Reihen von Verbindungen, ein neutrales und zwei saure Salze mit jedem Alkali und viele Doppelsalze. Die Verbindungen mit Alkalien sind löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; die neutralen Verbindungen mit alkalischen Erden sind alle unlöslich in Wasser, etwas löslich in Kohlensäure haltigem Wasser, unlöslich in Ammoniak, leicht löslich in Mineralsäuren, auch löslich in Essigsäure.

Die nur zwei Atome feuerbeständige Basis enthaltenden Salze werden beim Glühen in pyrophosphorsaure Salze umgewandelt.

Wässrige Lösungen, welche Phosphorsäure enthalten, werden gefällt:

1) Durch Chlorbarium oder Chlorcalcium und Ammoniak; der weisse, flockige Niederschlag ist unlöslich in Ammoniak, löslich in Essigsäure und in Mineralsäuren.

2) Durch salpetersaures Silberoxyd in Lösungen neutraler phosphorsaurer Salze. Der Niederschlag ist in Säuren oder Ammoniak leicht löslich.

3) Durch ammoniakalische Magnesialösung; in nicht zu verdünnten Lösungen entsteht der weisse Niederschlag als feinkörniges Pulver sofort, in sehr verdünnten allmälig sich als Krystalle an den Glaswandungen abscheidend. Der Niederschlag, phosphorsaure Magnesia-Ammoniak, ist leicht löslich in Säuren, unlöslich in Ammoniak.

4) Durch wenig Eisenchlorid in nur Essigsäure als freie Säure enthaltender Lösung als flockiger gelblichweisser Niederschlag, phosphorsaures Eisenoxyd. (Eigenschaften des Niederschlags siehe §. 45. B. 5. Fällung.)

5) Durch Lösung von molybdänsaurem Ammoniak in Salpetersäure. Der gelbe Niederschlag entsteht bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen schneller und überhaupt nur dann, wenn die Lösung weniger Phosphorsäure als zu ihrer Ausfällung erforderliches molybdänsaures Ammoniak enthält und keine Weinsäure zugegen ist; er ist unlöslich allein in der Lösung des Fällungsmittels selbst, vergl. §. 32. Gegenwart von Salzsäure beeinträchtigt diese Fällung sehr.

Zum Nachweis der Phosphorsäure in Concrementen oder Aschen bedient man sich entweder der Fällung 5. oben, oder man fällt sie,

wenn sie an Alkali gebunden ist, durch Magnesialösung. Die Fällung 4. dient besonders zur Trennung der Phosphorsäure von Kalk und Magnesia, die übrigen Fällungen, die oben angeführt sind, benutzt man dann nur zur Bestätigung oder Abscheidung der Phosphorsäure aus Lösungen.

Pyrophosphorsäure $P_2H_4O_7$ bildet sich aus der gewöhnlichen Phosphorsäure, wenn entweder das Hydrat derselben oder ihre Salze, die nur zwei Atome feuerbeständiger Basen enthalten, bis zum Entweichen des einen Atoms flüchtiger Basis oder basischen Wassers erhitzt werden. Sie bildet sich z. B. bei Verkohlung und Veraschung des Gehirns und anderer lecithinreicher Substanzen.

Die pyrophosphorsauren Alkalien sind in Wasser löslich, die Salze der alkalischen Erden nur in Lösungen anderer Salze. Die Lösungen pyrophosphorsaurer Alkalien geben:

1) mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, in Salpetersäure sowie Ammoniak löslichen Niederschlag.

2) mit schwefelsaurer Magnesia einen weissen, flockigen Niederschlag, der sowohl in überschüssiger schwefelsaurer Magnesia als in überschüssigem phosphorsaurem Alkali sich löst. Durch Ammoniak wird diese Lösung nicht gefällt.

3) mit Luteokobaltchlorid (Kobaltihexaminchlorid) bei mässiger Verdünnung sogleich, bei starker Verdünnung erst beim Umschütteln einen blassröthlichgelben krystallinischen Niederschlag, während die Lösungen der Alkalisalze der gewöhnlichen Phosphorsäure und der Metaphosphorsäure erst nach einigen Stunden Niederschläge geben, die auch durch ihr Ansehen von dem der Phosphorsäure leicht zu unterscheiden sind.

Durch Kochen mit Säuren oder Glühen mit Alkalien oder alkalischen Erden geht die Pyrophosphorsäure in gewöhnliche Phosphorsäure über.

## Kieselsäure $SiO_2$.

55. Nur im Harne besonders der Pflanzenfresser ist bis jetzt lösliche Kieselsäure mit Sicherheit nachgewiesen, im menschlichen Harne finden sich nur ganz geringe Spuren davon. Bei den Vögeln ist unlösliche Kieselsäure reichlich in den Federn, bei Säugethieren in geringer Menge in den Haaren nachgewiesen.

Die wasserfreie Kieselsäure stellt ein feuerbeständiges, weisses, in gewöhnlichem Feuer nicht schmelzbares Pulver dar, das in Wasser oder Säuren nach dem Trocknen in der Hitze unlöslich ist. Wird die lösliche Säure aus ihren alkalischen Verbindungen durch Säuren abgeschieden, so bleibt sie zunächst gelöst, bildet beim Concentriren der sauren Lösung eine Gallerte mit dem noch rückständigen Wasser und bleibt beim Eintrocknen und Erhitzen des Rückstandes als weisse, pulverige, in Wasser und in Säuren unlösliche, in kochender Alkalilauge lösliche Masse zurück. Fluorwasserstoff löst die Kieselsäure zu siliciumgas, welches sich mit Wasser in Kieselfluorwasserstoff gallertige Kieselsäure zerlegt.

Zum Nachweis der Kieselsäure in Aschen (die in Platingefässen angefertigt sein müssen) fügt man zu denselben verdünnte Salzsäure in genügendem Ueberschusse, verdunstet zur Trockne, erhitzt den Rückstand einige Minuten auf dem Sandbade über 100°, so lange saure Dämpfe entweichen, lässt erkalten, übergiesst mit verdünnter Salzsäure und erwärmt; ist Kieselsäure vorhanden, so bleibt sie als feines weisses Pulver zurück, welches in warmer Sodalösung klar gelöst wird.

### Ammoniak $NH_3$.

56. In Verbindungen mit Säuren findet sich Ammoniak im Magen- und Darm-Inhalte, besonders im Dickdarme oft reichlich, im Blute und Harne in geringen Spuren normal, bei Blasen- oder Nierenkrankheiten im Harne oft im freien Zustande sehr reichlich. Bei der Fäulniss des Harns, Blutes, Eiter, brandiger Theile und von Leichentheilen bildet es sich reichlich, ebenso durch Zersetzung von Harnstoff, Leim, Albuminstoffen u. s. w. beim Kochen mit starken Säuren oder Alkalien.

Das freie Ammoniak ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem, stechendem Geruche, welches bei gewöhnlicher Temperatur sehr reichlich vom Wasser absorbirt wird und beim Kochen der wässrigen Flüssigkeiten oder Stehen an der Luft nur langsam vollkommen entweicht. Das Ammoniak verbindet sich direct mit Säuren zu Salzen, als Gas giebt es mit dem Dampfe von Säuren, wie Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, weisse Nebel, indem sich beide zu weniger flüchtigen Salzen verbinden. Es färbt feuchtes rothes Lackmuspapier blau, Curcumapapier braun, Blauholztinctur violettroth, Cochenilletinctur carminroth. Aus seinen Verbindungen wird es durch Kali- oder Natronlauge oder Kalkmilch in Freiheit gesetzt und kann durch den Geruch des besonders beim Erwärmen sich entwickelnden Gases, durch die Bildung der Nebel mit Salzsäure oder besser Essigsäure (man bringt einen mit Essigsäure befeuchteten Glasstab in die Luft über der mit Kalkmilch versetzten Flüssigkeit), sowie durch die Veränderung der Farbe von feuchtem rothen Lackmus- oder Blauholzpapier nachgewiesen werden.

Die Verbindungen des Ammoniaks mit Säuren gleichen den entsprechenden Verbindungen des Kali und geben auf die gleiche Weise wie diese Niederschläge mit Platinchlorid oder Weinsäure. Das durch Fällung der Ammoniaklösungen mit Platinchlorid erhaltene hellgelbe, feinkrystallinische Ammoniumplatinchlorid ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether fast gar nicht löslich; beim Erhitzen zerlegt es sich unter Verflüchtigung von Salzsäure und Chlorammonium und Hinterlassung von metallischem Platin.

Zur Entdeckung von freiem Ammoniak in Flüssigkeiten es zweckmässig, die zu prüfende Flüssigkeit in ein Becherglas zu bri gen, ohne dessen Rand damit zu benetzen; man bedeckt das Beche glas mit einer reinen Glasplatte, an deren unterer Seite ein Stü feuchtes, rothes Lackmuspapier angelegt ist. Enthält die Flüssigk nur Spuren von Ammoniak, so wird das Papier nach einiger Zeit bl gefärbt; in gleicher Weise kann man mit Blauholzpapier prüfe Enthalten die zu untersuchenden Flüssigkeiten stickstoffhaltige org nische Stoffe, die leicht zersetzlich sind, so darf man die Flüssigkeit nicht zu lange vor der Prüfung stehen lassen, da man sonst befürcht muss, dass eine Zerlegung unter Ammoniakentwickelung eintritt.

Flüssigkeiten; die nur Spuren von freiem Ammoniak enthalte geben mit einigen Tropfen Quecksilberchlorid versetzt eine weis Trübung oder Niederschlag von Quecksilberchloridamid.

Auf Ammoniakverbindungen prüft man die Flüssigkeiten a gleiche Weise, nachdem man einen genügenden Ueberschuss von Kal milch hinzugefügt hat, auch bei dieser Probe darf man nur eini Stunden lang stehen lassen, und darf durchaus nicht erwärmen, we stickstoffhaltige organische Körper sich in der Flüssigkeit befinden.

Statt dieser Prüfungsmethoden kann man sich auch des Nessle schen Reagens (vergl. Reagentien §. 37.) bedienen, indem man dur einen Aspirator Luft in drei aufeinander folgenden, miteinander verbu denen Kugelapparaten zuerst durch Schwefelsäure, dann durch die untersuchende Flüssigkeit, dann durch das Nessler'sche Reagens hi durchsaugt, die durch Schwefelsäure von Ammoniak völlig befreite Lu entzieht der zu prüfenden Flüssigkeit allmälig das freie Ammoniak vo ständig und bewirkt beim Durchstreichen durch die alkalische Jo quecksilber-Jodkaliumlösung einen braunen Niederschlag oder mindeste eine gelbe Färbung.

Ein gleichfalls höchst empfindliches Reagens ist eine Lösung v Quecksilberchlorid und etwas Aetzkali oder kohlensaures Kali; vor eine Ueberschusse des Alkali muss man sich in Acht nehmen, da son Quecksilberoxyd abgeschieden wird.*)

Auch Lösung von Phosphormolybdänsäure kann man in gleich Weise anwenden, ist Ammoniak zugegen, so bildet sich ein feinkörnig gelber Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammoniak.

*) Bohlig Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 125. S. 23.

## B. Organische Stoffe oder Kohlenstoffverbindungen.

57. Die sogenannten organischen Körper oder Kohlenstoffverbindungen sind beim anhaltenden Erhitzen und Zutritt der atmosphärischen Luft entweder unzersetzt oder unter Zersetzung flüchtig. Die letzteren d. h. die in der Hitze sich zerlegenden organischen Stoffe geben bei dem Erhitzen fast alle zunächst Kohle, welche dann beim weiteren Glühen mit dem Sauerstoff der Luft zu Kohlensäure verbrennt. Beim Erhitzen mit leicht oxydirenden Körpern, als Kupferoxyd, Salpeter, chlorsaurem Kali, wird der ganze Kohlenstoffgehalt zu Kohlensäure, der ganze Wasserstoffgehalt zu Wasser oxydirt. Erhitzt man dagegen organische Stoffe bei Ausschluss von Sauerstoff oder unzureichender Menge desselben oder der oxydirenden Substanzen, so treten ausser Kohlensäure und Wasser noch andere meist sehr mannigfaltige flüchtige Zersetzungsprodukte auf und Kohle bleibt zurück.

Alle hierher gehörigen Körper mit Ausnahme der gasförmigen Kohlensäure und der Schwefelcyanverbindungen enthalten Wasserstoff, alle mit Ausnahme der Schwefelcyanverbindungen auch Sauerstoff. Viele Kohlenstoffverbindungen enthalten ausserdem Stickstoff, welcher beim Erhitzen als Ammoniak oder Ammoniakbase entweicht. Nur wenige der im Folgenden abgehandelten Stoffe enthalten Schwefel und noch weniger Phosphor (und zwar letzteren stets in der Verbindung der Phosphorsäure).

### Unterscheidung organischer Stoffe von anorganischen.

58. Die organischen Stoffe unterscheiden sich, wie oben angegeben ist, durch ihr Verhalten in der Hitze von den meisten anorganischen Körpern. Zu ihrer Erkennung erhitzt man daher ein Wenig der zu prüfenden Substanz auf Platinblech zuerst sehr vorsichtig allmälig bis zum Glühen. Die meisten organischen Stoffe, die hierher gehören, werden bei dieser Erhitzung unter Hinterlassung von Kohle zerlegt, auch diese verbrennt beim weiteren Glühen und man erkennt dann, ob ausser der organischen Substanz sich noch schmelzbare oder unschmelzbare anorganische Stoffe in der Probe befanden. Sind die Stoffe ohne Hinterlassung von Kohle flüchtig, so können sie aus Ammoniaksalzen, organischen flüchtigen Säuren oder Oxalsäure bestehen.

Die §. 56. angegebenen Reactionen des Ammoniak machen es leicht, die Salze desselben von flüchtigen organischen Körpern zu unterscheiden, auf flüchtige organische Säuren und Oxalsäure prüft man nach den bei diesen Körpern angegebenen Vorschriften.

Zur weiteren Specialisirung ist es erforderlich, einen organischen Stoff, über dessen Zusammensetzung man keine hinreichende Sicherheit besitzt, zu untersuchen, ob er Stickstoff, Schwefel, Phosphor enthält.

### Untersuchung organischer Körper auf Stickstoffgehalt.

59. Körper, welche viel Stickstoff enthalten, entwickeln beim Erhitzen den Geruch nach verbranntem Horn oder Leim und die sich entwickelnden Gase geben die Reaction des freien Ammoniaks. Zur sicheren Prüfung schlägt man folgende Wege ein:

1) Man vermischt die zu untersuchende Substanz mit vorher geglühtem Natronkalk im Ueberschusse und erhitzt dann das Gemenge im Glaskölbchen. Ist die Substanz stickstoffhaltig, so entweicht Ammoniak gasförmig und wird an seinem Geruche, Verhalten gegen feuchtes, rothes Lackmuspapier, gegen Essigsäure etc. (vergl. §. 56.), erkannt.

2) Sehr scharfe Erkennung des Stickstoffgehaltes in organischen Körpern gestattet LASSEIGNE's Methode. Man bringt die trockne Substanz in ein getrocknetes Probirröhrchen, wirft ein Stückchen metallisches Natrium dazu und erhitzt nun allmälig bis zum Glühen. Beim Glühen des Natrium mit Kohlenstoff und Stickstoff enthaltenden Substanzen bildet sich Cyannatrium. Lässt man jetzt erkalten, fügt vorsichtig aus der Spritzflasche Wasser hinzu, schüttelt gut um, filtrirt und fügt zum klaren Filtrate etwas Lösung von gelbgewordenem Eisenvitriol, so bildet sich Ferrocyannatrium, und macht man dann die Flüssigkeit mit Salzsäure sauer, so bildet sich blaue Färbung oder blauer Niederschlag (Berliner Blau), wenn die untersuchte Substanz stickstoffhaltig war.

### Untersuchung der organischen Stoffe auf Schwefelgehalt.

60. Einige schwefelhaltige organische Substanzen lassen ihren Schwefel beim Kochen mit concentrirter Kalilauge an das Alkalimetall treten, andere geben bei dieser Behandlung nur einen Theil ihres Schwefelgehaltes ab, noch andere bilden hierbei gar kein Schwefelalkalimetall.

Zur Ausführung dieser Untersuchung trägt man die zu prüfende Substanz in überschüssige Kalilauge in einem Porzellantiegel ein, erhitzt zum Kochen, lässt die Flüssigkeit kochend sich concentriren, dann erkalten, vermischt dann mit etwas Wasser und untersucht die so erhaltene Flüssigkeit nach §. 50. auf Schwefelwasserstoff.

In allen Fällen lässt sich der Schwefelgehalt organischer Substanzen, die frei von Schwefelsäure sind, auf folgendem Wege ermitteln.

Man mischt die Substanz mit einem etwa gleichen Theile verwittertem kohlensauren Natron und etwa halbsoviel salpetersaurem Natron in einer Reibschale; erhitzt dann in einem Porzellantiegel (oder besser Silbertiegel) Aetzkali gemischt mit etwas salpetersaurem Natron zum Schmelzen, trägt allmälig das obige Gemenge in die schmelzende Masse ein und erhitzt dann noch so lange, bis das Ganze eine helle Färbung angenommen hat und keine Kohle mehr zu bemerken ist. Man lässt nun erkalten, bringt die Masse mit Wasser, zuletzt mit etwas Salzsäure in ein Becherglas, übersättigt nach und nach mit Salzsäure (dampft dann, wenn man im Porzellantiegel geschmolzen hatte, zur Trockne in einer Porzellanschale ab, löst den festen Rückstand in Wasser und ein wenig Salzsäure, filtrirt) und fügt zu der Flüssigkeit einige Tropfen Chlorbariumlösung. Entsteht eine Trübung oder ein feiner in Wasser unlöslicher Niederschlag, so war die untersuchte Substanz schwefelhaltig.

Es ist selbstverständlich, dass das zu dieser Untersuchung benutzte Aetzkali schwefelsäurefrei sein muss (vergl. §. 28.).

Zum Nachweis des Schwefelgehaltes in organischen Stoffen können ausser der angegebenen noch manche andere benutzt werden, die sämmtlich zugleich zur quantitativen Bestimmung dienen.

Die Verbrennung der fraglichen Substanz in einem Schiffchen im 2 Fuss langen Glasrohre nach GEUTHER*) zwischen zwei Lagen einer Mischung von 10 Thl. trocknem kohlensauren Natron und 1 Thl. Salpeter zuerst im Luft- dann im Sauerstoffstrome ist leicht ausführbar und genau. Ausserdem sind besonders zu empfehlen die Methoden von CARIUS**) und von OTTO***), doch würde es hier zu weit führen, dieselben zu beschreiben.

### Untersuchung auf Phosphorgehalt in organischen Stoffen.

61. In sämmtlichen phosphorhaltigen Stoffen, die hier in Betracht kommen, kann der Phosphor nach folgender Methode aufgesucht und auch bestimmt werden.

Die Substanz wird mit einer Mischung von trocknem kohlensauren und salpetersauren Natron gemischt in einer Porzellan- oder besser Platinschale bis zum Verschwinden der Kohle vorsichtig geglüht, die Masse nach dem Erkalten in Wasser gelöst, im bedeckten Becherglase mit Salpetersäure stark übersättigt, dann die Lösung etwas eingedampft mit salpetersaurer Lösung von molybdänsaurem Ammoniak (vergl. §. 32.)

---

*) Zeitschr. f. Chem. 1865. p. 347.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 136. p. 129.

***) Ebendas. Bd. 145. p. 25.

bei etwa 40° gefällt, nach 12 Stunden der Niederschlag abfiltrirt, in verdünntem Ammoniak gelöst und diese Lösung mit einer klaren Mischung von schwefelsaurer Magnesia, Chlorammonium und überschüssigem Ammoniak gefällt. Diese Methode ist zur quantitativen Bestimmung des Phosphorgehaltes sehr geeignet; es sind hierfür hinsichtlich der Behandlung der Niederschläge die Vorschriften, welche für die Bestimmung der Phosphorsäure in Aschen unten gegeben sind, in §. 178. nachzusehen.

Es würde den Umfang dieses Handbuchs bedeutend vermehren, wenn eine detaillirte Beschreibung der Methoden zur quantitativen Bestimmung des C, H, N, S und P Gehaltes der organischen Stoffe durch die sog. Elementaranalyse in dasselbe aufgenommen würde; eine kurze Schilderung könnte aber einen Nutzen für die praktischen Untersuchungen nicht gewähren. Man findet ausführliche Schilderung der Apparate und Methoden zur Elementaranalyse organischer Stoffe in der Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse von Fresenius 5te Auflage 1863—1864.

## Die organischen Stoffe hinsichtlich ihres Vorkommens, der Zusammensetzung und der chemischen Eigenschaften.

### Kohlensäure $CO_2$.

62. Im Blute und allen andern Flüssigkeiten des thierischen Körpers ist Kohlensäure absorbirt enthalten; gasförmig enthalten sie exspirirte Luft und Darmgase. An Kalk gebunden findet sie sich in den Knochen und vielen pathologischen Concrementen, ebenso an Kalk oder andere Basen gebunden im Harne häufig (besonders im Harne der Pflanzenfresser). Sie wird endlich bei der Fäulniss organischer Stoffe (besonders im Harne) und ihrer Verbrennung reichlich gebildet.

Die freie Kohlensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur und einem 40 Atmosphären nicht übersteigendem Drucke ein farbloses Gas von stechendem Geruche und Geschmacke. Sie ist nicht weiter oxydirbar, also auch nicht brennbar. Bei 0° und 76 Cm. Druck absorbirt Wasser sein $1\frac{1}{2}$faches, bei 10 bis 12° etwa sein einfaches Volumen Kohlensäure; das mit Kohlensäure beladene Wasser färbt blaues Lackmuspapier roth, die rothe Färbung verliert sich aber bald beim Liegen des Papiers an der Luft.

Die Kohlensäure ist eine sehr schwache Säure, bildet saure und neutrale Salze, ist somit zweibasisch. Die neutralen kohlensauren Salze der Alkalien sind löslich in Wasser, ihre Lösungen reagiren stark alkalisch; in Alkohol sind diese Salze unlöslich. Die neutralen kohlensauren Erden sind in kohlensäurefreiem Wasser fast ganz unlöslich, in kohlensäurehaltigem Wasser lösen sie sich dagegen auf.

Die sauren kohlensauren Alkalien sind gut krystallisirbar, zerfallen jedoch leicht beim Erhitzen auf 100°, auch selbst beim Stehen in einer Luft, die weniger als 1 pCt. Kohlensäure bei gewöhnlichem Luftdrucke enthält. Bei dieser Zerlegung bildet sich neutrales Salz unter Entweichen von Kohlensäure und Wasser. Die neutralen kohlensauren Alkalien zerlegen sich nicht beim Glühen, die Verbindung der Kohlensäure mit alkalischen Erden wird dagegen beim Glühen im Luftstrome zersetzt.

Wird zu einer Lösung eines neutralen kohlensauren Alkali allmälig eine ungenügende Menge einer Säure zugefügt, so verbindet sich diese mit der äquivalenten Menge des Alkali und die freigewordene Kohlensäure wandelt eine entsprechende Menge des noch übrigen kohlensauren Salzes in das saure Salz um. Wird dagegen schnell eine starke Säure hinzugefügt, so zerfällt durch die Erhitzung das saure kohlensaure Salz und es entweicht Kohlensäure unter Aufbrausen. Durch überschüssige stärkere Säuren wird aus ihren Verbindungen die Kohlensäure ausgetrieben und entweicht besonders beim Erwärmen schnell und vollständig.

Zum Nachweis der Kohlensäure dient hauptsächlich das Aufbrausen, welches sich einstellt, wenn die festen oder in Wasser gelösten Salze derselben mit einer starken Säure (verdünnter Schwefelsäure) im Ueberschusse versetzt werden, ferner die schwache Röthung von feuchtem Lackmuspapier in der kohlensäurehaltigen Luft, der Geruch und die Fällung von klar filtrirtem Kalk- oder Barytwasser. Der letzteren Probe bedient man sich auch, um die in Flüssigkeiten absorbirt enthaltene oder in Gasgemenge beigemischte Kohlensäure nachzuweisen. Um freie Kohlensäure in Flüssigkeiten nachzuweisen, bringt man dieselben am Besten in einen Kolben mit doppelt durchbohrtem Kork, durch dessen eine Bohrung eine Röhre bis zum Boden reicht. Man saugt nun mittelst eines Aspirators atmosphärische Luft, die in einem Kugelapparate durch Waschen mit Kalilauge von Kohlensäure befreit ist, durch die zu prüfende Flüssigkeit, die Luft geht von dieser mit Kohlensäure, wenn diese vorhanden ist, gemengt durch das in der zweiten Bohrung befindliche Röhrchen in einen zweiten mit klarem Kalk- oder Barytwasser gefüllten Kugelapparat und die Kohlensäure fällt hier an Kalk oder Baryt gebunden als weisser Niederschlag oder Trübung nieder. Erwärmen der zu prüfenden Flüssigkeit im Kolben beschleunigt das Entweichen der Kohlensäure.

## Schwefelcyansäure CNHS.

63. Die Schwefelcyansäure, auch Schwefelcyanwasserstoff, Rhodanwasserstoff genannt, findet sich in Spuren als Alkaliverbindung im Parotidensecret und daher im gemischten Speichel, aber nicht zu allen Zeiten und nicht bei jedem Menschen. Vielleicht beruht ihre Bildung auf einem ähnlichen Vorgange als die Bildung des Senföls (Schwefelcyanallyl) aus der Myronsäure im schwarzen Senfe. Künstlich stellt man sie durch Schmelzen von Schwefel mit Cyankalium oder Einwirkung von Schwefelammonium auf Blausäure u. s. w. dar.

Die Schwefelcyanverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden sind sehr löslich in Wasser oder Alkohol, farblos, zerfliesslich. Die Lösungen dieser Verbindungen geben mit salpetersaurem Silber einen weissen käsigen Niederschlag, der in verdünnter Salpetersäure unlöslich, in viel Aetzammoniak löslich ist. Mit Eisenchlorid geben sie eine intensiv blutrothe Färbung der Flüssigkeit, welche durch Ansäuern mit Salzsäure nicht verändert wird. In alkalischer Lösung entsteht diese Färbung nicht. Mit Zink und Salzsäure versetzt entwickeln die Schwefelcyanverbindungen langsam Schwefelwasserstoff. Eine Mischung von Eisenvitriol und Kupfervitriol fällt aus den sauren oder neutralen Lösungen der Säure als weisses feines Pulver Kupferschwefelcyanür.

Man prüft Flüssigkeiten auf Schwefelcyanverbindungen am Einfachsten durch Zusatz von etwas Eisenchlorid und Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction. Rothe Färbung der Flüssigkeit giebt dann mit Sicherheit die Anwesenheit von Schwefelcyanverbindungen an. Oxydirende Substanzen, sowie stark reducirende (Salpetersäure — schweflige Säure u. s. w.) können diese Reaction sehr stören, Anwesenheit organischer Stoffe beeinträchtigt im Uebrigen die Reaction nicht bemerkbar.

## Flüchtige fette Säuren der Gruppe $C_nH_{2n}O_2$.

64. Die in menschlichen oder thierischen Organismen vorkommenden, hierhergehörenden Glieder dieser einbasischen Säuregruppe sind:

| | Formel. | Spec. Gew. | Schmelzpunkt. | Siedepunkt. |
|---|---|---|---|---|
| Ameisensäure | $C\ H_2\ O_2$ | 1,235 | — 1° | 100° |
| Essigsäure | $C_2\ H_4\ O_2$ | 1,063 | + 16° | [illegible] |
| Propionsäure | $C_3\ H_6\ O_2$ | 0,991 | unter 0° | [illegible] |
| Buttersäure | $C_4\ H_8\ O_2$ | 0,974 | — 12° | [illegible] |
| ansäure | $C_5\ H_{10}O_2$ | 0,938 | ? | [illegible] |

| | Formel. | Spec. Gew. | Schmelzpunkt. | Siedepunkt. |
|---|---|---|---|---|
| Capronsäure | $C_6H_{12}O_2$ | 0,931 | ? | 198° |
| Caprylsäure | $C_8H_{16}O_2$ | | ? | 236° |
| Caprinsäure | $C_{10}H_{20}O_2$ | | + 27° | |
| Laurostearinsäure | $C_{12}H_{24}O_2$ | | + 43°,6 | |
| Myristinsäure | $C_{14}H_{28}O_2$ | | + 53°,8 | |
| Palmitinsäure | $C_{16}H_{32}O_2$ | | + 62° | |
| Stearinsäure | $C_{18}H_{36}O_2$ | | + 69°,2 | |
| Butinsäure | $C_{20}H_{40}O_2$ | | + 75° | |
| Hyänasäure | $C_{25}H_{50}O_2$ | | + 77°—78° | |

Die Betrachtung dieser Tabelle zeigt, dass die Formeln der Glieder dieser Gruppe sich um ein *n*faches von $CH_2$ unterscheiden, dass auch die spec. Gewichte, Schmelzpunkte und Siedepunkte, soweit sie ermittelt sind, Gesetzmässigkeit in ihren Differenzen erkennen lassen. Auch in den Löslichkeitsverhältnissen und den chemischen Eigenschaften dieser Säuren und deren Salze ist eine Beziehung zu der durch die Formel ausgedrückten Reihenfolge unverkennbar. Je geringer nämlich die in der Formel der Säure enthaltene Atomzahl, desto stärker ist die Affinität dieser Säure zu den Basen, desto ätzender wirkt sie auf Epidermis und Schleimhäute, desto leichter ist sie in Wasser löslich, desto leichter lösen sich endlich ihre Salze in dieser Flüssigkeit.

Vergleicht man zwei in ihrer Zusammensetzung einander nahe stehenden Glieder dieser Säurereihe hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften, so ist es nur bei einigen bis jetzt möglich, bestimmte Unterschiede beider aufzufinden, die nicht blos graduelle Differenzen wären, während die in ihrer Zusammensetzung weit von einander verschiedenen Glieder dieser Reihe sich leicht von einander trennen und in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften sich auch leicht unterscheiden lassen. Die Schwierigkeiten des Nachweises dieser Substanzen im Einzelnen wird durch den Umstand noch wesentlich erhöht, dass gerade die in ihrer Zusammensetzung einander nahe stehenden Säuren der obigen Reihe in den Organismen zusammen in denselben Organen, in denselben Flüssigkeiten vorzukommen pflegen. So finden sich in dem menschlichen und thierischen Fett als wesentliche Bestandtheile vielleicht überall Palmitinsäure und Stearinsäure neben einander in verschiedenen Mengenverhältnissen in Verbindung mit Glycerin, während Myristinsäure, Laurostearinsäure, Caprin-, Capryl-, Capron- und Buttersäure sich nicht constant darin finden und wenn sie überhaupt darin auftreten, nur in relativ geringen Mengen sich zeigen. Andererseits sind im Schweisse des Menschen und verschiedener Thiere die niederen Glieder dieser

Säurereihe enthalten, ebenso im Safte der Milz, während hier die obigen Säuren vom höheren Moleculargewichte fehlen. Bei der Fäulniss der Eiweiss- und Leimstoffe bilden sich viele der obigen Säuren neben einander, ohne dass es erwiesen wäre, ob sie alle dabei entstehen können, zweifelhaft ist es besonders für die Säuren von der Laurostearinsäure bis zur Stearinsäure. Nur in den festen Excrementen sind sowie im Dickdarminhalte, theils aus der Nahrung herrührend, theils im Darmkanale gebildet fast alle obige Säuren enthalten. Wegen der grossen Aehnlichkeit unter einander kann die specielle Schilderung der einzelnen hierhergehörenden Säuren sich sehr kurz fassen.

### Ameisensäure.

65. In ziemlich concentrirter Lösung findet sich freie Ameisensäure in den Ameisen; auch in Raupen hat man sie nachgewiesen (Processionsraupe). Im menschlichen Körper soll sie in der Milzflüssigkeit vorhanden sein, auch vom Schweisse, Blute, Harne, ferner Muskeln, Pancreas, Thymus wird ihr Vorkommen angegeben. Sie entsteht bei Zersetzung des Blutfarbstoffes sowie eines im Harne häufig auftretenden kaum gekannten Körpers durch Säuren. Künstlich dargestellt wird sie hauptsächlich durch Destillation von Amylum mit Braunstein und etwas verdünnter Schwefelsäure, oder am besten durch Destillation von krystallisirter Oxalsäure mit Glycerin.

Die Ameisensäure unterscheidet sich von allen oben genannten übrigen fetten Säuren durch ihren stechenden Geruch und ihre leichte Zerlegung 1) mit concentrirter Schwefelsäure, 2) mit Alkalien, 3) mit oxydirenden Substanzen. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zerfällt sie nämlich in Kohlenoxyd und Wasser, durch Erhitzen mit Aetzkali oder besser Baryt bildet sie unter Wasserstoffentwickelung Oxalsäure. Salpetersaures Silberoxyd wird durch Ameisensäure beim Kochen schnell zu metallischem Silber verändert, während Kohlensäure entweicht. Quecksilberoxydsalze, auch Quecksilberchlorid werden zunächst durch Erwärmen mit Ameisensäure in Oxydulsalze unter Kohlensäureentwickelung umgewandelt, beim fortgesetzten Erwärmen (allmälig bei gewöhnlicher Temperatur) tritt Reduction zu metallischem Quecksilber unter erneuter Entwickelung von Kohlensäure ein. Fügt man daher zu einer sauren Lösung von Ameisensäure Quecksilberoxyd und kocht, so wird die Ameisensäure völlig zu Kohlensäure und Wasser zersetzt.

Ihre Salze sind alle in Wasser leicht löslich, am schwersten Quecksilberoxydulsalz, welches sich jedoch, wie oben angegeben, zerlegt; das Bleisalz ist in 36 Theilen Wasser löslich. Eine zu

Flüssigkeit, welche Ameisensäure enthält, giebt mit neutralem Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung der Lösung und beim Kochen einen gelben Niederschlag eines basischen Salzes.

Zu ihrer Entfernung aus Flüssigkeiten benutzt man Quecksilberoxyd, zu ihrem Nachweis dies Verhalten gegen salpetersaures Silberoxyd sowie gegen Eisenchlorid.

### Essigsäure.

66. Freie Essigsäure findet sich pathologisch nicht selten im Mageninhalte (Erbrochenen) bei Störungen der Magenverdauung auch ohne vorangegangenen Essiggenuss durch eine daselbst verlaufende Gährung von Milch, Brod u. s. w. entstanden, besonders häufig bei kleinen Kindern, zusammen mit freier Milchsäure. Nur in geringen Spuren sind essigsaure Salze im Safte verschiedener Organe (Milz, Muskeln), im Blute bei Leukämie, im Schweisse, in der Galle nachgewiesen. Sie bildet sich häufig und reichlich im aufbewahrten diabetischen Harne.

Man stellt die Essigsäure durch Gährung von Wein oder Bier mit Essighefe oder aus den Produkten der trocknen Destillation des Holzes dar, die concentrirte wird gewöhnlich durch Destillation von getrocknetem essigsauren Natron mit concentrirter Schwefelsäure erhalten.

Die Essigsäure besitzt einen bekannten, characteristischen Geruch; sie mischt sich mit Wasser in jedem Verhältnisse, wird durch concentrirte Schwefelsäure beim Erhitzen kaum angegriffen (meist geringe Schwärzung unter Entwickelung von schwefliger Säure). Salpetersaures Silberoxyd giebt mit hinreichend concentrirten Lösungen essigsaurer Salze weissen Niederschlag von essigsaurem Silberoxyd, der in heissem Wasser leichter löslich ist und beim Erkalten der heiss concentrirten Lösung in blättrigen Krystallnadeln sich ausscheidet; Reduction des Silbers tritt beim Kochen nicht ein. Gegen Eisenchlorid verhalten sich die neutralen Salzlösungen der Essigsäure wie die der Ameisensäure.

Die Propionsäure auch Metacetonsäure genannt soll sich im Schweisse, in der Galle und zuweilen auch im Mageninhalte finden. Man stellt sie durch Kochen von Propionitril mit Kalilauge oder Erwärmen von Milchsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure dar.

Die Propionsäure wird leicht mit einer bei Gährungen entstehenden Butteressigsäure verwechselt, welche mit jener gleiche Zusammensetzung besitzt, aber sich in Buttersäure und Essigsäure spalten lässt. Die reine Propionsäure besitzt einen der Essigsäure ähnlichen Geruch, mischt sich in jedem Verhältnisse mit Wasser, wird aber durch viel Chlorcalcium aus der Lösung als ölige Flüssigkeit abgeschieden. Ihre Salze sind gleichfalls denen der Essigsäure sehr ähnlich, das Natronsalz ist leichter löslich in Wasser als das essigsaure Natron.

### Buttersäure.

67. Die Buttersäure wurde zuerst in der Butter entdeckt, in welcher sie an Glycerin gebunden ist und beim Ranzigwerden der Butter zum Theil frei wird; sie ist ausserdem reichlich im Schweisse, im Dickdarminhalte und den festen Excrementen, zuweilen im Mageninhalte und Harne aufgefunden. Auch im Blute, Safte der Milz, Ovarialcystenflüssigkeit und Muskeln ist sie gefunden. Endlich ist sie in dem braunen Safte, den die Laufkäfer von sich geben, enthalten.

Man stellt die Buttersäure durch Gährung von milchsaurem Kalk mit altem Käse, Fällung des gebildeten buttersauren Kalkes mit kohlensaurem Natron, Eindampfen der Lösung und Destillation der concentrirten Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure dar.

Sie ist in Wasser in jedem Verhältnisse löslich, ebenso in Alkohol oder Aether, besitzt einen ihr eigenthümlichen, unangenehmen, durchdringenden Geruch (nach ranziger Butter), wird durch Chlorcalcium und ebenso durch manche andere Salze aus ihrer wässrigen Lösung ölartig abgeschieden. Ihre Salze sind leicht löslich in Wasser, zersetzen sich in Lösungen an der Luft unter Abgabe von Buttersäure allmälig.

### Baldriansäure.

68. Die Baldriansäure auch Valeriansäure genannt wurde im Delphinthran (hier vielleicht durch Zersetzung entstanden) gefunden, ebenso ist sie in den festen Excrementen enthalten. Sie bildet sich reichlich bei der Zersetzung des unreinen Leucin durch Fäulniss (daher auch im Harne bei akuter Leberatrophie zuweilen) neben Ammoniak.

Sie wird durch Oxydation von Amylalkohol mittelst sauren chromsauren Kalis und Schwefelsäure am Einfachsten und Reinsten erhalten.

Die Baldriansäure besitzt einen ihr eigenthümlichen durchdringenden Geruch, löst sich in 30 Theilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, mischt sich mit Alkohol oder Aether in jedem Verhältnisse, zeigt geringe rechtsseitige Circumpolarisation in allen ihren Verbindungen sowie im freien Zustande, hat im Uebrigen keine unterscheidenden Merkmale gegenüber den andern nahe stehenden Säuren dieser Reihe.

### Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure.

69. Diese Säuren, zuerst in der Butter aufgefunden, wo sie mit Glycerin in Verbindung sind und durch Ranzigwerden oder kü durch Verseifung der Butter von Glycerin getrennt werden, finden entweder alle oder die eine und andere derselben in den Fäces

Fleischkost und wahrscheinlich auch im Schweisse. Sie sind in kleinen Mengen in reinem Zustande kaum darzustellen und noch wenig untersucht. Im Limburger Käse sind sie reichlich enthalten.

Diese drei Säuren werden aus der Butter oder dem Cocosnussöle durch Verseifung mit Natronlauge, Zerlegung der Seifen mit Schwefelsäure, Destillation und Trennung der überdestillirten Säuren durch die verschiedene Löslichkeit der Barytsalze isolirt.

Die Capronsäure ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die Caprylsäure krystallisirt unter 12°, die Caprinsäure schmilzt erst bei + 27°. Sie besitzen alle einen unangenehmen Schweiss- oder Bocksgeruch; die Capronsäure löst sich noch etwas in Wasser, die beiden anderen genannten Säuren sind darin fast unlöslich; mit Alkohol oder Aether mischen sie sich in jedem Verhältnisse. Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, das Barytsalz der Capronsäure löst sich in etwa 12 Theilen kaltem Wasser. Der caprylsaure Baryt ist in 125 Theilen kaltem und in etwa 50 Theilen heissem Wasser löslich, der caprinsaure Baryt fast ganz unlöslich in kaltem Wasser. Der caprylsaure Baryt ist in Alkohol unlöslich, während das Salz der Caprinsäure sich in heissem Alkohol nicht schwer löst. Characteristische Unterscheidungsmerkmale einer dieser Säuren kennt man bis jetzt noch nicht.

### Laurostearinsäure, Myristinsäure.

Diese Säuren finden sich in geringen Mengen wie es scheint im Wallrath und in der Butter, vielleicht auch in den übrigen Fetten. Ihre Darstellung und Trennung geschieht nach den unten zu erörternden Methoden. Charakteristische Reactionen fehlen gänzlich, ihr Nachweis geschieht nach dem in den folgenden Paragraphen anzugebenden Verfahren.

### Palmitinsäure, Stearinsäure.

70. Das im Unterhautbindegewebe, sowie an anderen Orten des menschlichen Körpers und bei Thieren abgelagerte Fett enthält ausser der später zu beschreibenden Oelsäure hauptsächlich Palmitinsäure und Stearinsäure in ihren Glycerinverbindungen, ebenso sind beide reichlich in der Butter und im Wallrathe enthalten, in letzterem verbunden mit dem Cetylalkohol, im Lecithin in Verbindung mit Glycerinphosphorsäure und Neurin. Auch pathologische Fettbildungen enthalten beide. In Verbindung mit Kalk finden sich beide Säuren in den Fäces und im Leichenfette (Adipocire), wahrscheinlich in Verbindung mit Natron im Blutserum und den Transsudaten, auch im Eiter. Im freien Zustande

finden sie sich im zersetzten Eiter, Brandjauche, zerfallenen käsig Tuberkelmassen. In den Sputis von Lungenbrand, sowie in altem, ze setzten Empyemeiter zeigen sie sich oft in ziemlich grossen Krystall

Ein Gemenge beider Säuren hielt man früher für eine besonde Säure, welche **Margarinsäure** genannt wurde. Heintz zeigte, da sich diese Gemenge durch seine unten zu beschreibende Methode st in jene beide Säuren zerlegen lassen, diese Methode ist auch die ei zige zuverlässige Darstellungsweise jener Säuren. Palmitinsäure wi nebst Essigsäure durch Schmelzen von Oelsäure mit Aetzkali gebildet

Beide obigen Säuren sind geruch- und geschmacklose, krystallinisc Massen. Der Schmelzpunkt der Palmitinsäure liegt bei 62,0°, der d Stearinsäure bei 69,2°, aber diese Säuren lösen einander auf und d Schmelzpunkte ihrer Mischungen liegen tiefer als 62°. Nach den Be stimmungen von Heintz*) zeigen die Gemische folgende Schmelzpunkt

Ein Gemisch von

| Stearinsäure | Palmitinsäure | schmilzt bei | erstarrt bei |
|---|---|---|---|
| 90 | 10 | 67,2° | 62,5° |
| 80 | 20 | 65,3° | 60,3° |
| 70 | 30 | 62,9° | 59,3° |
| 60 | 40 | 60,3° | 56,5° |
| 50 | 50 | 56,6° | 55,0° |
| 40 | 60 | 56,3° | 54,5° |
| 30 | 70 | 55,1° | 54,0° |
| 20 | 80 | 57,5° | 53,8° |
| 10 | 90 | 60,1° | 54,5° |

Die Mischung gleicher Theile beider Säuren krystallisirt a Schönsten grossblättrig, die reinen Säuren bilden dagegen schupp krystallinische, perlmutterglänzende Massen, die bei der mikroskopisch Untersuchung als dünne, rhombische, biegsame Blättchen sich ergeb Einige Gemische, wie sie besonders im Empyem, Lungenbrandspu vorkommen, krystallisiren in blättrigen, langen, biegsamen Nadel Beide Säuren sind in Wasser ganz unlöslich, in Alkohol löst sich d Palmitinsäure leichter als die Stearinsäure, in kochendem Alkohol sow in Aether, Chloroform sind sie leicht löslich; auch Eisessig löst s reichlich besonders in der Wärme; durch Wasser werden sie aus d Lösung in Eisessig oder Alkohol abgeschieden. Von ätzenden Al

*) Poggendorf Annalen d. Phys. u. Chem. Bd. 92. 588.

laugen werden sie aufgelöst, und kocht man sie mit wässriger Lösung kohlensaurer Alkalien und dampft das Gemenge zur Trockne ab, so treiben sie die Kohlensäure aus und bilden Alkalisalze. Diese Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich, werden aber durch Zusatz von viel Wasser in freies Alkali und saures palmitinsaures oder saures stearinsaures Alkali zerlegt, welche sauren Salze seidenartig glänzende, krystallinische, sich schwer absetzende Niederschläge bilden. Das palmitinsaure und stearinsaure Kali und Natron sind wesentliche Bestandtheile der gewöhnlichen Seifen. In heissem Alkohol sind diese Alkalisalze ziemlich leicht löslich, scheiden sich aber aus der concentrirten Lösung beim Erkalten theilweise gallertartig aus (die Gallert wandelt sich allmälig in Krystalle um). Die Verbindungen der Palmitinsäure und der Stearinsäure mit alkalischen Erden oder mit den Oxyden der schweren Metalle sind in Wasser völlig unlöslich. Fügt man daher zu einer heissen alkoholischen Lösung jener Säuren oder ihrer Alkalisalze etwas essigsauren Baryt, so erhält man einen Niederschlag von palmitinsaurem und stearinsaurem Baryt, ebenso verhält es sich, wenn man essigsaure Magnesia statt des Barytsalzes wählt.

Fügt man nun zu der siedend heissen Lösung eines Gemisches von palmitinsaurem und stearinsaurem Natron in Alkohol in kleinen Portionen eine heisse gesättigte Lösung von essigsaurem Baryt, so fällt zuerst nur stearinsaurer Baryt aus, später ein Gemenge von stearinsaurem und palmitinsaurem Salz und zuletzt reiner palmitinsaurer Baryt.

Nach dieser Methode der partiellen Fällung, wie sie Heintz zuerst angewendet hat, ist man im Stande, successive Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure, Laurostearinsäure völlig rein in ihren Baryt- oder Magnesiasalzen darzustellen. Man erhält aus den Salzen die Säuren, indem man die ersteren in Wasser zertheilt, mit Salzsäure und dann mit Aether übergiesst, gut schüttelt, den Aether abgiesst, mit etwas Wasser wäscht und dann abdestillirt, es bleibt dann die reine Säure zurück. Im Uebrigen bezüglich des Nachweises siehe die folgenden Paragraphen.

Butinsäure $C_{20}H_{40}O_2$ hat Heintz eine Säure genannt, die sich in der Butter findet und durch fractionirte Fällung isolirt wird.

Hyänasäure ist eine fette Säure von Carius genannt, die sich in der Fettmasse an den Analdrüsen einer Hyäne neben Palmitinsäure und Oelsäure an Glycerin gebunden fand. Sie ist schwer löslich in kaltem, und leicht löslich in heissem Alkohol, scheidet sich beim Erkalten der heissen alkoholischen Lösung in Körnern mikroskopischer Nadeln aus. In den meisten Eigenschaften stimmt sie mit der Stearinsäure überein. Von den anderen Säuren wurde sie durch fractionirte Fällung getrennt.

## Untersuchung von Flüssigkeiten auf einen Gehalt an Ameisensäure, Essigsäure u. s. w. bis zur Caprinsäure; Trennung dieser Säuren von einander.

71. Die flüchtigen fetten Säuren von niedrigerem Moleculargewicht als die Caprinsäure lassen sich durch Destillation von den nicht flüchtigen Körpern trennen. Harn oder Schweiss kann man ohne Weiteres mit verdünnter Schwefelsäure versetzt behufs dieser Trennung der Destillation unterwerfen; allerdings können dabei im Harne durch Einwirkung der Säure auf gewisse Stoffe fette flüchtige Säuren gebildet werden*). Seröse Flüssigkeiten, die frei von Blutfarbstoff sind, werden am einfachsten mit dem mindestens dreifachen Volumen Weingeist kalt gefällt, filtrirt, das Filtrat nöthigenfalls nach Zusatz von etwas kohlensaurem Natron durch Abdestilliren von Alkohol concentrirt, dann auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen verdunstet und der Rückstand nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure destillirt. Blut sowie bluthaltige Organe können erst dann auf flüchtige Säuren geprüft werden, nachdem nicht allein die Eiweissstoffe gefällt, sondern auch der Blutfarbstoff in solcher Weise abgeschieden ist, dass er nicht zersetzt war. Es würde sich dies auf zwei Wegen erreichen lassen, entweder 1) kann man nach Mischung des Blutes mit verdünnter Lösung von schwefelsaurem Natron resp. nach Extraction der zerkleinerten Organe mit einer solchen Lösung die Blutkörperchen sich senken lassen, die abgegossene blutfarbstofffreie oder doch wenigstens blutfarbstoffarme Lösung eindampfen und nach Abfiltriren der Albuminstoffe mit verdünnter Schwefelsäure destilliren oder 2) das Blut oder die zerkleinerten Organe mit möglichst kaltem Alkohol schnell gut zusammenrühren unter Einsetzen in Kältemischung, kalt filtriren und das Filtrat, wie es oben für seröse Flüssigkeiten angegeben ist, weiter behandeln. Fäces extrahirt man zunächst mit Alkohol, filtrirt, neutralisirt mit kohlensaurem Natron, dampft zur Trockne ab und destillirt den Rückstand in Wasser gelöst mit verdünnter Schwefelsäure.

Man setzt in allen Fällen die Destillation so lange fort, bis die Masse in der Retorte sehr concentrirt geworden ist und sich Nebel darin zu bilden beginnen (riecht der Rückstand noch stark nach fetten Säuren, so fügt man Wasser hinzu und destillirt wieder ab).

Die bei diesen Destillationen erhaltenen Flüssigkeiten können die oben genannten fetten Säuren von der Ameisensäure bis zur Caprylsäure enthalten; von der Caprinsäure und Laurostearinsäure gehen nur geringe Mengen

*) Buliginsky Med. chem. Mittheil. von Hoppe-Seyler Heft 2. S. 240.

1) Um den Ueberschuss des Wassers im Destillate zu entfernen, neutralisirt man mit kohlensaurem Natron, dampft im Wasserbade zur Trockne ein, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, filtrirt, entfernt aus dem Filtrate den Alkohol durch Verdunsten im Wasserbade und löst den Rückstand in wenig Wasser.

2) Eine Probe dieser Flüssigkeit versetzt man mit einer sehr geringen Menge verdünnter Schwefelsäure, fügt einige Tropfen Silbersalpeterlösung hinzu und erhitzt zum Kochen. Tritt eine Reduction von Silber ein, so ist Ameisensäure zugegen.

3) Ist keine Ameisensäure in der Flüssigkeit, so kann man ohne Weiteres mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung in einer zweiten Probe auf Essigsäure prüfen, war sie dagegen vorhanden, so ist sie in der zweiten Probe der in 1. erhaltenen Salzlösung nach Zusatz von ein Wenig Schwefelsäure durch Kochen mit etwas Quecksilberoxyd zu entfernen, die Flüssigkeit dann durch etwas kohlensauren Kalk heiss zu neutralisiren, zu filtriren und nun nach §. 66. mit Eisenchlorid auf Essigsäure zu prüfen.

4) Die ganze übrige in 1. erhaltene Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und kurze Zeit stehen gelassen; haben sich dann ölige Tropfen oder eine flockige Masse an der Oberfläche abgeschieden, so fügt man (zur Lösung von etwa mit ausgeschiedener Baldriansäure) noch etwas Wasser hinzu und hebt entweder, wenn dies ausführbar ist, die öligen Tropfen mit einer Pipette ab, oder filtrirt durch ein mit Wasser benetztes kleines Filter.

5) Das klare in 4. erhaltene Filtrat wird der Destillation unterworfen und das Destillat mit getrocknetem Chlorcalcium bis zur Sättigung versetzt. Scheiden sich ölige Tropfen ab, so können diese aus Propionsäure, Buttersäure, Baldriansäure und etwas Capronsäure bestehen. Man giesst jetzt Aether hinzu, schüttelt gut um, giesst nach einiger Zeit die klare ätherische Lösung ab, schüttelt sie mit überschüssigem Barytwasser, leitet dann Kohlensäure bis zur neutralen Reaction der wässrigen Flüssigkeit hindurch, verdunstet auf dem Wasserbade zur Trockne, behandelt den Rückstand mit warmem Wasser, filtrirt vom kohlensauren Baryt ab, verdunstet die Flüssigkeit auf ein kleines Volumen und lässt zur Krystallisation stehen. Hat sich eine Krystallkruste gebildet, so giesst man die noch übrige Flüssigkeit von derselben ab und verdunstet auf dem Wasserbade zur Trockne.

Am Löslichsten ist der propionsaure Baryt, am Wenigsten löst sich das buttersaure Salz.

Hat man hinreichende Quantität der Säuren, so kann man durch mehr Abgiessen der noch restirenden Lösung von den gebildeten Krystallen (fract Krystallisation) eine ziemlich gute Trennung der Salze der Säuren von ei erreichen. Meist aber werden nicht alle Säuren zusammen in einer Flüs gefunden werden, das Material sparsam sein, und es ergiebt dann das ein Abgiessen der Mutterlauge von den gebildeten Krystallen, Trocknen der M lauge und der Krystalle für sich und weitere Untersuchung beider Barytsalze unten) die Sicherheit darüber, welche von jenen Säuren man vor sich hat.

6) Die in 5. erhaltene, von der Propionsäure, Buttersäure u. befreite wässrige Lösung wird nun der Destillation unterworfen. Destillat kann dann Ameisensäure, Essigsäure und nur Spuren der pionsäure u. s. w. enthalten. Nachdem durch Kochen mit etwas Q silberoxyd die etwa vorhandene Ameisensäure zerstört ist, sättigt das Destillat mit Barytwasser, leitet Kohlensäure bis zur neu Reaction hindurch, erhitzt zum Kochen, filtrirt, dampft das Filtra Krystallisation ein.

7) Die in 4. erhaltenen öligen Tropfen oder Flocken werd Aether gelöst, die ätherische Lösung mit überschüssigem Barytw gut in einer Flasche geschüttelt, dann Kohlensäure bis zur neu Reaction hindurch geleitet, nach Hinzufügen von noch mehr W zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt. Das Filtrat kann capron-, ca vielleicht auch etwas caprinsauren Baryt enthalten. Man engt das auf dem Wasserbade ein Wenig ein und lässt kalt darauf einige stehen. Der caprinsaure Baryt scheidet sich zunächst aus, man f ihn ab, wäscht mit kaltem Wasser aus und verdunstet nun die Fl auf ein kleines Volumen. Es krystallisirt dann beim Stehen zun der caprylsaure Baryt, beim Verdunsten der letzten Flüssigkeit kr lisirt auch der capronsaure Baryt aus. Hinsichtlich der Löslichk verhältnisse vergl. §. 69.

Von den auf die beschriebene Weise erhaltenen Barytsalzen w dann Proben von 0,3 bis 2,0 grm. Gewicht ungefähr im gewo Porzellan- oder Platintiegel bei 130° getrocknet, gewogen, dann mälig erhitzt, schliesslich bis zum völligen Verschwinden der K Nach dem Erkalten wird der rückständige kohlensaure Baryt mit dünnter Salzsäure gelöst, die Lösung gleich im Tiegel mit verdü Schwefelsäure völlig gefällt, auf dem Wasserbade digerirt, ein kleines dichtes Filterchen filtrirt, ohne viel Auswaschen Filterchen getrocknet und mit dem schwefelsauren Baryt in dem benutzten Tiegel verbrannt, bis der Rückstand völlig weiss i kalten lassen und gewogen. Die im Anhange befindliche Tab lässt mit dem gefundenen schwefelsauren Baryt leicht und

den Baryt berechnen, welcher in der verbrannten Salzportion enthalten war.

Nach ihren obigen Formeln geben:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 100 | Gew.-Thle. | | Essigsaurer | Baryt | 53,80 | Gew.-Thle. | | Barium. |
| „ | „ | „ | Propionsaurer | „ | 48,41 | „ | „ | „ |
| „ | „ | „ | Buttersaurer | „ | 44,05 | „ | „ | „ |
| „ | „ | „ | Baldriansaurer | „ | 40,41 | „ | „ | „ |
| „ | „ | „ | Capronsaurer | „ | 37,33 | „ | „ | „ |
| „ | „ | „ | Caprylsaurer | „ | 32,39 | „ | „ | „ |
| „ | „ | „ | Caprinsaurer | „ | 28,60 | „ | „ | „ |

So umständlich und doch ungenügend diese Bestimmungen sind, dies lässt sich nicht leugnen, so wenig bieten die bis jetzt bekannten chemischen Eigenschaften dieser Säuren andere Anhaltspunkte, um sie von einander zu unterscheiden und man sieht sich in allen Fällen, wo das Material auch zu diesen Untersuchungen nicht ausreicht, allein darauf beschränkt, mit einiger Wahrscheinlichkeit auf das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein der einen oder anderen Säure oder Säuregruppe nach dem Geruche der in 1. erhaltenen und mit verdünnter Schwefelsäure versetzten Flüssigkeit und nach dem Eintritt oder Nicheintritt einer Fällung in 4. und 5. zu urtheilen. Am Schlechtesten charakterisirt ist die Essigsäure durch die angegebene Reaction gegen Eisenchlorid in 3; ihr Vorkommen im thierischen Organismus ist auch am Wenigsten gesichert, mit Ausnahme der Flüssigkeiten des Darmkanals, die sie oft in grosser Menge enthalten und reichliches Barytsalz in 6. des obigen Ganges geben.

Bei der Untersuchung des Harns kann es sich ereignen, dass Benzoësäure in das Destillat übergeht, welche dann besonders die Gruppe der Capron-, Capryl-, Caprinsäure verunreinigen würde, wenn Glieder derselben vorhanden sind.

### Aufsuchung und Trennung der Palmitinsäure, Stearinsäure. (Laurostearin-, Myristin-, Butinsäure.)

72. Bei der Destillation wässriger Flüssigkeiten mit Schwefelsäure gehen Palmitinsäure und Stearinsäure nicht in bemerkbaren Quantitäten über, da diese Säuren aber in Wasser und verdünnter Säure unlöslich, in Aether leicht löslich sind, so lassen sie sich leicht vom grössten Theile der mit ihnen in thierischen Flüssigkeiten zusammen auftretenden Stoffe trennen. Man schüttelt entweder, wenn man auf die freien Säuren untersuchen will, die hinreichend concentrirten Flüssigkeiten, oder breiigen Massen, oder fein pulverisirten, festen Stoffe mit Aether,

lässt einige Zeit stehen und giesst dann die Aetherlösung ab, oder man fügt, wenn man auf die an Basen gebundene Palmitinsäure und Stearinsäure prüfen will, vor dieser Behandlung verdünnte Schwefelsäure zu der zu untersuchenden Masse und schüttelt nun mit Aether u. s. w. Die klare Aetherlösung schüttelt man in einer Flasche mit etwas Natronlauge, giesst dann nach einiger Zeit den Aether ab, wäscht die Lauge noch einige Male zur Entfernung der Fette, die etwa im Aetherextracte enthalten sind, mit etwas Aether, erwärmt dann die Lauge auf dem Wasserbade zur Entfernung des in derselben gelösten Aethers und übersättigt dann mit Salzsäure.

Palmitinsäure, Stearinsäure, sowie die ihnen in der obigen Reihe (vergl. §. 64.) zunächst stehenden Säuren werden auf diese Weise ausgefällt. Um die Säure gut abzuscheiden, erhitzt man die Flüssigkeit zum Kochen, filtrirt nach dem Erstarren der Säure beim Erkalten der Flüssigkeit ab.

Man prüft nun den Schmelzpunkt des erhaltenen Säuregemisches, indem man dasselbe wieder zum Schmelzen erhitzt und die Kugel eines guten Thermometers in die geschmolzene Masse eintaucht, so dass sie sich mit der öligen Masse überzieht. Man füllt dann einen Glaskolben bis zum Halse mit klarem Wasser, setzt denselben auf ein Wasserbad und hängt obiges Thermometer so auf, dass die Kugel mit dem zu prüfenden Säuregemische etwa in der Mitte des Kolben im Wasser sich befindet, erhitzt allmälig das Wasserbad und beobachtet, bei welcher Temperatur das Schmelzen und dann wieder beim Erkalten die Erstarrung eintritt (vergl. §. 71. Tabelle der Schmelzpunkte).

Dieser Gang der Untersuchung erleidet weitere Complication, wenn die untersuchten Substanzen Cholalsäure, Lithofellinsäure oder Oelsäure enthielten, da diese Säuren dann auch im obigen Säuregemische enthalten sein werden. Um nun auch von diesen Stoffen Palmitinsäure und Stearinsäure zu trennen, schüttelt man die ätherische Lösung der Säuren mit überschüssigem Barytwasser gut zusammen, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit kochendem Wasser mehrmals aus, zuletzt mit warmem Weingeist, zerlegt das rückständige Barytsalz mit Salzsäure, wäscht mit Wasser gut aus und erhält als Rückstand das Gemisch von Palmitinsäure und Stearinsäure, wenn überhaupt beide vorhanden sind. Nach der Bestimmung des Schmelzpunktes, die mit der geschmolzenen Masse in der oben beschriebenen Weise ausgeführt wird, löst man in heissem Alkohol, fügt zur Sättigung der Säure reichende Lösung von kohlensaurem Natron hinzu und dampft auf Wasserbade zur Trockne ab, erhitzt noch im Luftbade auf 130°,

hirt dann den fein gepulverten Rückstand mit kochendem absoluten Alkohol und filtrirt heiss. Diese Lösung von palmitinsaurem und stearinsaurem Natron wird nun fractionirt gefällt; man erhitzt nämlich dieselbe wieder auf dem Wasserbade bis nahe zum Sieden, fügt dann zunächst 1 bis 2 Tropfen Lösung von Chlorbarium oder von essigsaurem Baryt hinzu, filtrirt schnell, erhitzt das Filtrat wieder zum Sieden, fügt eine neue kleine Portion Barytsalzlösung hinzu und filtrirt heiss durch ein anderes Filterchen und fährt in dieser Weise fort, bis ein neuer Zusatz von Barytsalz zur alkoholischen Lösung keinen weiteren Niederschlag giebt.

Der erste Barytniederschlag kann etwas kohlensauren Baryt enthalten; die übrigen Niederschläge untersucht man nach dem Waschen mit warmem Alkohol und Trocknen bei 120° in derselben Weise auf ihren Barytgehalt, wie es im vorigen Paragraphen für die Barytsalze der anderen Glieder der Gruppe der fetten Säuren angegeben ist. Es enthalten nach den Formeln:

100 Gew.-Thle. Palmitinsaurer Baryt 21,17 Gew.-Thle. Barium.
„ „ „ Stearinsaurer „ 19,49 „ „ „

Steht nicht so viel Material zu Gebote, um die angegebenen Untersuchungen auszuführen, so kann man durch das Verhalten der mit Aether extrahirten Substanzen gegen Alkalilauge und Säuren, Schmelzung beim Erwärmen und Krystallisation wohl mit Wahrscheinlichkeit ein Gemisch beider Säuren erkennen, aber man weiss nichts über die Zusammensetzung desselben.

### Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$.

73. Die Oelsäure findet sich gebunden an Glycerin in allen Fetten des thierischen Körpers, kommt aber wohl kaum im freien Zustande oder an Alkali gebunden an anderen Orten vor als im Dünndarminhalte und dem Chylus; auch an diesen Orten ist sie noch nicht im verseiften Zustande nachgewiesen.

Zur Darstellung eignet sich das unten bezüglich ihres Nachweises angegebene Verfahren.

Die reine Oelsäure bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine farb-, geschmack- und geruchlose ölige Flüssigkeit, die bei + 4° zu einer Krystallmasse erstarrt. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol oder Aether, Chloroform. Im Wasserdampfstrome von 250° destillirt die Oelsäure unzersetzt über. Die destillirte Säure verändert sich nur sehr langsam, die nicht destillirte schnell an der Luft unter Sauerstoffaufnahme und Bildung der sauren Substanzen, welche im alten Fette den ranzigen Geruch und Geschmack bewirken. Die Verbindungen der

Oelsäure mit Alkali sind löslich in Wasser oder Alkohol, nicht löslich in concentrirter Alkalilauge oder Salzlösungen; die Natronverbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht zerfliesslich, wohl aber die Kaliverbindung; auf dieser Differenz der Eigenschaften beruht die Verschiedenheit der Kali- und Natronseifen. Die wässrige Lösung der Alkaliverbindungen wird durch essigsaures Bleioxyd gefällt, der weisse zähe Niederschlag, ölsaures Bleioxyd, welcher die zähe klebrige Beschaffenheit der Bleipflaster bedingt, ist löslich in Aether, weniger in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Beim schnellen Erhitzen für sich oder mit einem Ueberschusse an Aetzkali giebt die unzersetzte Oelsäure Sebacylsäure, welche durch heisses Wasser aus dem Rückstande gelöst, heiss filtrirt, nach dem Erkalten der concentrirten Lösung sich in seidenglänzenden blättrigen Nadeln abscheidet, die sich in Alkalilauge leicht lösen.

Durch Einleiten von salpetriger Säure wird die Oelsäure bald fest unter Bildung der ihr isomeren, bei 45° schmelzenden Elaïdinsäure.

Mit Kalihydrat zum Schmelzen vorsichtig erhitzt zerlegt sich Oelsäure in Palmitinsäure und Essigsäure.

Zum Nachweise der Oelsäure kann man in gleicher Weise zunächst verfahren, wie es für die Palmitin- und Stearinsäure im vorigen Paragraphen angegeben ist. Man neutralisirt durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Natronlauge, schüttet den Aether ab, wäscht die Lauge noch mit einigen Aetherportionen, leitet dann Kohlensäure zur Sättigung des freien Alkali ein, dampft zur Trockne ab, extrahirt den Rückstand mit heissem Alkohol, filtrirt, fällt die alkoholische Lösung mit essigsaurem Bleioxyd, dampft das Ganze zur Trockne ein und extrahirt den Rückstand mit Aether, welcher nur das ölsaure Bleioxyd aufnimmt. Man filtrirt die ätherische Lösung ab, schüttet sie mit verdünnter Salzsäure in einem mit Kohlensäure vorher gefüllten Gefässe, giesst dann die ätherische Lösung der Oelsäure ab und destillirt aus einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben den Aether ab.

Das Verhalten gegen Bleioxyd, wie es die Darstellung ergiebt, ebenso das Verhalten der gewonnenen öligen Säure gegen salpetrige Säure charakterisirt die Oelsäure hinlänglich, ebenso die Veränderung derselben an der athmosphärischen Luft.

### Benzoësäure $C_7H_6O_2$.

74. Die Benzoësäure findet sich im Harne vieler pflanzenfressenden Thiere (Pferde, Wiederkäuer, Pachydermen, Nager), wenn derselbe besonders in der Wärme einige Zeit gestanden hat; sie entsteht wahrscheinlich

des Stehens durch eine Art Gährung aus Hippursäure. Der menschliche Harn liefert unter gleichen Verhältnissen meist geringe Mengen von Benzoësäure. Nach sehr reichlichem innerlichen Gebrauche von Benzoësäure soll auch ein Theil derselben unverändert in den Harn übergehen.

Man stellt die Benzoësäure entweder durch vorsichtige Sublimation aus dem Benzoëharze oder aus Hippursäure durch Gährung oder Kochen mit Salzsäure dar.

Sie bildet, besonders die sublimirte Säure, grosse, langgestreckte, dünne farblose Tafeln von rechteckiger Form, oft sind eine oder zwei Ecken durch seitlich aufgesetzte Flächen abgestumpft. Durch Ausfällung aus Flüssigkeiten erhält man meist schlecht begrenzte Krystalle. Sie schmelzen bei 121° und diese Flüssigkeit destillirt unzersetzt bei 249°. Die Dämpfe der Benzoësäure reizen die Schleimhäute der Nase und des Mundes. Sie löst sich leicht in Alkohol oder Aether, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, ihre Lösungen reagiren stark sauer. Ihre Verbindungen mit Alkalien, Kalk oder Magnesia sind leicht löslich in Wasser; benzoësaures Silberoxyd, Bleioxyd, Quecksilberoxyd oder Quecksilberoxydul sind fast unlöslich in Wasser. Benzoësaures Ammoniak verliert an der Luft Aetzammoniak und verwandelt sich in saures Salz; die einbasische Benzoësäure verhält sich hierbei wie die Essigsäure u. s. w. Mit neutraler Lösung von Eisenchlorid geben neutrale benzoësaure Salze einen voluminösen hellbraunen Niederschlag von benzoësaurem Eisenoxyd.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie langsam zersetzt, durch Kochen mit concentrirter Salzsäure nicht angegriffen. Durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure geht sie in Nitrobenzoësäure über, die sich der Bensoësäure sehr ähnlich verhält. Mit überschüssigem Alkali erhitzt, zerlegt sie sich in Benzol und Kohlensäure.

Dampft man wässrige Lösung von freier Benzoësäure ab, so verflüchtigt sich viel Benzoësäure mit den Wasserdämpfen. Wenn man Benzoësäure mit etwas Salpetersäure in einer kleinen Porzellanschale kochend eindampft und den Rückstand dann stärker erhitzt, so entwickelt sich Geruch nach Bittermandelöl oder Nitrobenzol.

Wegen der Flüchtigkeit der Benzoësäure dürfen Flüssigkeiten, z. B. Harn, welche auf dieselbe untersucht werden sollen, nicht eingedampft werden, so lange sie sauer reagiren; man neutralisirt oder übersättigt sie daher vor dem Eindampfen mit kohlensaurem Natron. Den syrupartigen Verdampfungsrückstand der Flüssigkeiten extrahirt man dann mit Aether, um Fette zu entfernen, giesst den Aether ab, fügt etwas ver-

dünnte Schwefelsäure hinzu und schüttelt wieder mit einer neuen Portion Aether, giesst nach der Klärung dieselbe ab und wiederholt dieses Ausziehen mit Aether noch ein Paar Male. Diese sauren Aetherextracte hinterlassen nach dem Verdunsten Benzoësäure, falls dieselbe vorhanden ist, aber vielleicht verunreinigt mit Hippursäure, Bernsteinsäure, Milchsäure, fetten Säuren insbesondere Palmitinsäure, Stearinsäure und vielleicht etwas Schwefelsäure. Milchsäure und Schwefelsäure entfernt man durch ein Paar Tropfen kaltes Wasser, mit denen man den Rückstand wäscht, den noch übrigen Rückstand erwärmt man mit Barytwasser, leitet Kohlensäure bis zur neutralen Reaction hindurch, filtrirt nach Aufkochen noch heiss und dampft zur Trockne ab. Extrahirt man den Rückstand mit siedendem Alkohol, so bleibt der bernsteinsaure Baryt ungelöst, während das benzoësaure und hippursaure Salz sich lösen. Das heiss filtrirte Alkoholextrakt liefert nach dem Verdunsten, Zusatz von Salzsäure, Stehenlassen für ein Paar Stunden, Waschen mit etwas Wasser die höchstens noch mit Hippursäure verunreinigte Benzoësäure und da die letztere leicht, die erstere schwer von Aether gelöst werden, ist es nicht schwierig Beide zu trennen. Durch Umkrystallisiren aus wenig kochendem Wasser erhält man sie in ziemlich guten Krystallen.

Die Form der Krystalle, die Flüchtigkeit, Fehlen des Stickstoffgehaltes geben weitere Erkennungsmittel. Beim Eindampfen mit Salpetersäure und Erhitzen des Rückstandes verhalten sich Hippursäure und Benzoësäure gleich.

Wenn man wässrige Flüssigkeiten, die freie Benzoësäure enthalten, der Destillation unterwirft, so geht die Benzoësäure, wenn sie nicht reichlich in der Lösung vorhanden ist, so allmälig über, dass man leider sie nicht durch Destillation gut von anderen nicht flüchtigen Stoffen trennen kann. Eine gute Methode der Trennung der Benzoësäure von flüchtigen, fetten Säuren ist noch nicht bekannt.

### Milchsäure $C_3H_6O_3$.

75. Man kennt zwei Milchsäuren, welche in der Zusammensetzung und vielen chemischen Eigenschaften gleich sind, aber geringe Unterschiede in ihren Salzen zeigen. Die eine wird gewöhnliche Milchsäure, die andere Para- oder Fleisch-Milchsäure genannt. Von letzterer kennt man das Vorkommen in der Muskelflüssigkeit vom Menschen und verschiedenen Wirbelthieren; auch in der Ochsengalle [...] Ovarialcystenflüssigkeit ist sie nachgewiesen. Die erstere findet sich [...] Magen- und Darminhalte und in gährenden diabetischen Harnen, [...] Uebrigen ist nicht nachgewiesen, ob die in geringer Menge in den Drü[...]

säften, im Harne und den Transsudaten enthaltene Milchsäure der ersten oder zweiten zuzurechnen sei. Die frische Milch enthält stets schon Milchsäure und beim Stehen der Milch bildet sich gewöhnliche Milchsäure reichlich und besonders bei Blutwärme schnell durch Zerlegung des Milchzuckers. Bei Osteomalacie ist Milchsäure in den Knochen, bei Puerperalfieber im Schweisse gefunden. Sehr reichlichen Gehalt an Fleisch-Milchsäure fand SCHULTZEN im Harne von Menschen und Thieren, die mit Phosphor vergiftet waren.

Die Milchsäuren sind beide bereits künstlich dargestellt und die gewöhnliche auf verschiedenen Wegen. Aus Aethylenverbindungen hat man Fleisch-Milchsäure, aus Aethylidenverbindungen die gewöhnliche Milchsäure erhalten, auch ist es gelungen, die erstere in die letztere umzuwandeln.

Die gewöhnliche Milchsäure stellt man durch Gährung von Rohrzuckerlösung mit saurer Milch und Zinkoxyd (zur Neutralisation der sich bildenden Milchsäure) zweckmässig dar. Das besonders bei warmer Temperatur reichlich gebildete und sich absetzende milchsaure Zinkoxyd wird in warmem Wasser gelöst, anhaltend Schwefelwasserstoffgas hindurchgeleitet, filtrirt, auf ein kleines Volumen verdunstet und der Rückstand mit Aether behandelt. Durch Verdunsten des Aetherextractes erhält man reine Milchsäure.

Die Fleisch-Milchsäure erhält man durch Extrahiren von feingehacktem frischen Fleische mit kaltem Wasser, Erhitzen des Extractes zum Sieden bis zur völligen Coagulation der Albuminstoffe, Filtration, Fällen des Filtrates mit Barytwasser im Ueberschusse, Eindampfen der vorher mit Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreiten und filtrirten Flüssigkeit zum Syrup und Extraction des letzteren mit Schwefelsäure und Aether. Beim Verdunsten des klar abgegossenen Aetherextractes bleibt die Fleischmilchsäure zurück, welche durch Auflösen in Wasser, Sättigung mit kohlensaurem Kalke im Sieden, Filtration und Fällung mit einer unzureichenden Menge Schwefelsäure oder Oxalsäure; Abdampfen, Ausziehen des Rückstandes mit Aether und Verdunsten des klar abgegossenen Aetherextractes rein gewonnen wird.

Ohne Gährung erhält man gewöhnliche Milchsäure durch Einwirkung von Salzsäure auf Cyanwasserstoff, Aldehyd oder durch Zerlegung von Alanin mit salpetriger Säure.

Beide Milchsäuren stellen im reinen Zustande farblose, syrupöse Flüssigkeiten dar, die sich mit Wasser und Alkohol oder Aether in jedem Verhältnisse mischen. Die concentrirten Säuren haben sehr stark saure Reaction, wirken ätzend, verdünnt schmecken sie angenehm sauer.

Sie sind geruchlos und unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht unzersetzt flüchtig. Erhitzt man sie auf 140°—145° und erhält auf dieser Temperatur, so verlieren sie Wasser und gehen in Dilactylsäure, auch wasserfreie Milchsäure genannt, $C_6H_{10}O_5$ über, die mit Wasser gekocht allmälig, beim Erhitzen mit Alkalilauge schnell in gewöhnliche Milchsäure übergeht. Durch trockene Destillation geht die Dilactylsäure in Lactid $C_3H_4O_2$ über, welches bei etwa 250° siedet. Auch Lactid geht mit Wasser oder Alkalien gekocht wieder in gewöhnliche Milchsäure über.

Beide Milchsäuren sind einbasisch; nur mit Zinnoxydul und mit Kupferoxyd kennt man Verbindungen, die der Formel $C_3H_4R_2O_3$ entsprechen, wenn R ein Aequivalent jener Metalle bezeichnet. Sämmtliche einfachen milchsauren Salze sind in Wasser löslich, die meisten auch in Alkohol, das milchsaure Bleioxyd selbst in Aether. Die Alkalisalze krystallisiren nicht; die wichtigsten Salzverbindungen sind der milchsaure Kalk und das Zinksalz, da diese nicht allein behufs der Darstellung, sondern auch zur Unterscheidung beider Milchsäuren von einander Bedeutung haben. Beide Salze sind krystallisirbar, aber nur das Zinksalz bildet kleine gute Krystalle, vierseitige Säulen mit einer oder zwei schrägen Flächen am Ende, das Kalksalz bildet knollige Concretionen, welche aus sehr dünnen mikroskopischen Nadeln bestehen.

Das Kalksalz der gewöhnlichen Milchsäure besteht aus $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 5H_2O$, ist in siedendem Wasser oder Alkohol leicht löslich, $9\frac{1}{2}$ Theile kaltes Wasser lösen einen Theil des Salzes.

Der paramilchsaure Kalk entspricht krystallisirt der Formel $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 4H_2O$, enthält also weniger Krystallwasser, ist auch in Wasser weniger löslich als das Kalksalz der gewöhnlichen Milchsäure, ein Theil erfordert 12,4 Theile kaltes Wasser zur Lösung. Das gewöhnliche milchsaure Zinkoxyd $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$ löst sich in 6 Theilen heissem oder 58 Theilen kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol. Das paramilchsaure Zinkoxyd $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$ enthält wieder etwas weniger Krystallwasser, löst sich aber leichter in kaltem Wasser, nämlich in etwa 6 Theilen, und ebenso in 2,2 Theilen Alkohol.

Zur Trennung der Milchsäure von anderen Stoffen wird keine Methode sich besser eignen als die oben angegebene Darstellungsmethode der Fleischmilchsäure. Um zu unterscheiden, ob eine so dargestellte Säure die gewöhnliche oder die Fleischmilchsäure ist, stellt man das Kalk- und das Zinkoxydsalz dar, prüft deren Gehalt an Krystallwasser und Löslichkeit in Wasser sowie in Alkohol. Bei 100° lassen sich die Zinksalze ohne Zersetzung trocknen.

## Oxalsäure $C_2H_2O_4$.

76. Die Oxalsäure ist bis jetzt nur als ungelöstes Kalksalz gefunden worden und zwar kommt dies letztere fast ausschliesslich in den Harnsedimenten vor. Im Harne des Menschen, der Pferde, Schweine, Kaninchen ist fast stets etwas oxalsaurer Kalk zu finden, häufig bildet dieses Salz feste Concremente im Nierenbecken oder der Harnblase des Menschen, auch bei Schweinen, oder es nimmt nur Theil an der Bildung dieser Steine. Reichlich tritt der oxalsaure Kalk im menschlichen Harne bei gewissen chronischen Catarrhen der Harnblase, auch anderer Schleimhäute auf. In der Gallenblase oder den Fäces ist seltener oxalsaurer Kalk gefunden.

Der oxalsaure Kalk $C_2CaO_4 + H_2O$, das neutrale Salz der zweibasischen Oxalsäure, bildet sehr harte, meist mikroskopische Krystalle in der Form tetragonaler Octaeder, deren eine Axe etwas kürzer ist als die beiden anderen; die Krystalle sind stets farblos, Ecken und Kanten scharf ausgebildet. Zuweilen erscheint das Salz in der Form mikroskopischer rundlicher Knollen und dumbbells. Das Salz ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, ebenso unlöslich in Ammoniak, kohlensauren Alkalien, fast ganz unlöslich in Essigsäure, löslich in verdünnten oder concentrirten Mineralsäuren, auch in Lösungen von phosphorsaurem oder harnsaurem Natron ist der oxalsaure Kalk etwas löslich. In Salzsäure gelöst giebt der oxalsaure Kalk beim Verdunsten der Lösung ein Doppelsalz von Chlorcalcium mit oxalsaurem Kalke, welches in grossen rhombischen Tafeln krystallisirt und sich beim Zusatz von Wasser zerlegt.

Beim starken Erhitzen wird oxalsaurer Kalk ohne Verkohlung in kohlensauren Kalk verwandelt.

Zum Nachweise des oxalsauren Kalkes muss man sich meist mit der mikroskopischen Untersuchung begnügen. Im Harne findet man ihn auch bei stark saurer Reaction, wenn man denselben einige Zeit stehen lässt und das vielleicht kaum erkennbare Sediment, oft nur eine schleimige Nebecula, unter das Mikroskop bringt. Die Krystalle vergrössern und vermehren sich dann gewöhnlich beim Stehen des Harnes für einige Tage. Die Form der Krystalle, ihre Unlöslichkeit in Ammoniak, in Essigsäure, Löslichkeit in Salzsäure dienen dann zur Erkennung. In Concrementen weist man den oxalsauren Kalk durch Lösen in verdünnter Salzsäure, Fällen der abfiltrirten Lösung mit Ammoniak, Abfiltriren und Behandlung des Niederschlags mit Essigsäure nach. Den in Essigsäure unlöslichen körnigen oder feinpulverigen Niederschlag trocknet man, bringt ihn auf Platinblech, glüht schwach und prüft nach dem Erkalten,

ob der Rückstand in Säuren, auch in Essigsäure, unter Aufbrausen löslich ist und die Lösung durch oxalsaures Ammoniak gefällt wird. Findet sich somit in diesem Glührückstande kohlensaurer Kalk, so war oxalsaurer Kalk in der zu prüfenden Substanz.

### Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$.

77. Die Bernsteinsäure ist in geringen Quantitäten in sehr vielen thierischen Flüssigkeiten gefunden; zuerst in der Echinococcenflüssigkeit, dann im Safte verschiedener Organe als Milz, Thymus, Thyreoidea, in Hydrocephalus- und Hydroceleflüssigkeit, endlich von Meissner im Blute, Speichel, Harn, und zwar in letzterem bei Hunden ziemlich reichlich bei Fett- und Fleischnahrung, im Kaninchenharne bei Mohrrübenfütterung oder Eingeben von äpfelsaurem Kalk, im Speichel von Hunden sowie im Harne reichlich nach Eingeben von benzoësaurem Natron.

Die Bernsteinsäure bildet farblose 4seitige Nadeln oder 6seitige Tafeln, die bei 180° schmelzen zu einer Flüssigkeit, die bei 235° unter theilweiser Zersetzung zu Anhydrid und Wasser siedet. Schon bei 120° entwickeln sich Nebel beim Erhitzen der Säure, welche eingeathmet heftig zum Husten reizen, eigenthümlich schmecken und riechen. 1 Theil Bernsteinsäure löst sich in 23 Theile kaltem Wasser, leichter in heissem, weniger leicht in Alkohol, sehr wenig in Aether. Durch Salpetersäure wird sie nicht zersetzt, mit Kalihydrat erhitzt giebt sie Oxalsäure, mit Braunstein und Schwefelsäure Essigsäure. Bei Anwesenheit eines Uransalzes zerfällt sie in wässriger Lösung dem directen Sonnenlichte ausgesetzt in Propionsäure und Kohlensäure.

Bernsteinsaure Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich, ebenso in Aether. Kalk und Barytsalz sind in Wasser schwer, Magnesia- und Manganoxydulsalz leicht löslich. Eisenchlorid bringt in neutralen Lösungen bernsteinsaurer Salze einen in Wasser unlöslichen braunen flockigen Niederschlag hervor.

Zur Trennung der Bernsteinsäure von anderen Stoffen wandte man früher hauptsächlich die Extraction des Verdampfungsrückstandes der Flüssigkeiten mit Salzsäure und Aether an. Aus den neueren zahlreichen Untersuchungen Meissner's*) über das Vorkommen der Bernsteinsäure in thierischen Flüssigkeiten geht hervor, dass besonders die

---

*) Meissner und Jolly „Ueber das Entstehen von Bernsteinsäure im thierischen Stoffwechsel" Zeitschr. f. rat. Med. (3). Bd. 24. p. 97.

Meissner und Shepard „Untersuchungen über das Entstehen der Hippursäure im thierischen Organismus. Hannover 1866."

Unlöslichkeit bernsteinsaurer Alkalien in absolutem Alkohol zur Trennung von den meisten ähnlichen Körpern benutzt werden kann, während die leichte Löslichkeit derselben in Wasser sie von harnsauren Salzen gut trennen lässt. Aus dem Blute gewinnt man sie hiernach durch Coagulation des mit Wasser verdünnten Blutes durch Sieden unter vorsichtigem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure. Das klare farblose Filtrat wird mit Kali möglichst genau neutralisirt auf dem Wasserbade eingeengt, bis dasselbe dickflüssig zu werden beginnt, dann mit absolutem Alkohol vollständig ausgefällt, nach dem Erkalten filtrirt. Der Niederschlag in Wasser gelöst, filtrirt und eingeengt kann Krystalle von bernsteinsaurem Alkali liefern; mittelst eines mit Salzsäure versetzten Gemisches gleicher Theile Alkohol und Aether kann dann durch Schütteln mit der eingeengten wässrigen Lösung die freie Bernsteinsäure aufgenommen, durch Verdunsten der abfiltrirten Lösung dargestellt und bezüglich der mikroskopischen Form der Krystalle, des Verhaltens beim Erhitzen der Eigenschaften des mittelst Kochen mit Wasser und kohlensaurem Kalk erhaltenen Kalksalzes, dessen Lösung heiss filtrirt beim Abdampfen Krystalle liefert, der Fällung der neutralen Alkalisalze in wässriger Lösung durch Eisenchlorid u. s. w. untersucht werden.

Im Harne fand MEISSNER die Bernsteinsäure nach folgender Methode: Der Harn wird mit Barytwasser gefällt, so lange Niederschlag entsteht, im Filtrate mit Schwefelsäure der Barytüberschuss möglichst genau ohne Ueberschuss der Schwefelsäure entfernt, die filtrirte alkalische Flüssigkeit dann bis zur beginnenden Harnstoffkrystallisation abgedampft, von abgeschiedenen harnsauren Salzen abfiltrirt und diese Flüssigkeit mit absolutem Alkohol versetzt, so lange noch Niederschlag entsteht. Der klebrige Niederschlag wird aus Wasser umkrystallisirt. Das bernsteinsaure Natron bildet dann charakteristische Krystalle. Aus diesem Salze kann die Bernsteinsäure durch Schwefelsäure abgeschieden, durch ihre Krystalle, Flüchtigkeit und oben angegebene chemische Eigenschaft weiter erkannt werden. Im Uebrigen sind die Originalarbeiten von MEISSNER nachzusehen.

### Cholalsäure $C_{24}H_{40}O_5$.

78. Spuren von Cholalsäure finden sich im Inhalte des Dünndarmes, reichlichere Quantitäten im Dickdarminhalte und den Excrementen von Menschen, Rindern, Hunden, im icterischen Harne sind oft geringe Mengen davon nachweisbar: Sie wird aus Glycocholsäure oder Taurocholsäure durch Einwirkung von Säuren oder Alkalilauge im Sieden oder durch Fäulniss der jene Säure enthaltenden Galle gebildet.

Man stellt sie durch Kochen der Galle mit starker Kalilauge oder h
gesättigtem Barytwasser 12 bis 24 Stunden lang, Ausfällen durch Sa
säure, Waschen mit Wasser, Auflösen in etwas Alkalilauge, Zusatz
Aether, Ausfällen durch Salzsäure und Stehenlassen für einige Ta
dar. Durch den Aetherzusatz wird sie krystallinisch. Man giesst
Aether ab, presst die Masse aus, löst in heissem Alkohol, fügt et
Wasser hinzu, so dass kaum eine Trübung entsteht und lässt erkalt
sie scheidet sich dann in tetraedrischen Krystallen ab.

Die Cholalsäure ist im amorphen und im krystallisirten Zusta
bekannt. Sie krystallisirt aus der Lösung der amorphen Säure in Aet
in vierseitigen Säulen mit zwei Pyramidenflächen am Ende jederse
aus der heissen alkoholischen Lösung scheidet sie sich in tetragona
Octaedern oder meist Tetraedern, welche $2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser e
halten, aus. Die Krystalle sind luftbeständig, wenn auch die aus
kohol erhaltenen bald trübe und undurchsichtig erscheinen, sind farbl
unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr schwer
Aether. Die amorphe Säure ist wachsartig, lässt sich kneten, ist et
löslich in Wasser, ziemlich leicht in Aether, in jedem Verhältnisse l
in Alkohol. Die Lösung in starkem Alkohol setzt bald Krusten
kleinen Prismen ab, welche die krystallisirte wasserfreie Säure d
stellen. Die Cholalsäure löst sich leicht in Alkalilaugen und treibt be
Erhitzen mit kohlensaurem Natron in wässriger Lösung die Kohlensäu
aus. Die Alkalisalze lösen sich in jedem Verhältnisse in Wasser, w
den aber durch Aetzalkalien oder kohlensaure Alkalien ölartig, be
Erkalten krystallinisch erstarrend abgeschieden. In Alkohol sind
Alkalisalze nicht so leicht löslich und krystallisiren beim Abdampf
der Lösung aus. Das Barytsalz krystallisirt in feinen seidenglänzend
oft radial gestellten Nadeln, es löst sich sehr schwer in kaltem Wass
leichter in heissem, sehr leicht in Alkohol. Cholalsaures Bleioxyd u
cholalsaures Silberoxyd sind unlöslich in Wasser, löslich in heiss
Alkohol.

Durch Kochen mit Säuren oder Erhitzen auf 190—200° zerfä
die Cholalsäure in Wasser und Dyslysin $C_{24}H_{36}O_3$. Dyslysin ist u
löslich in Wasser, Alkohol, sehr wenig löslich in Aether, aber lösli
in Cholalsäure oder cholalsauren Salzen; durch Kochen mit alkoholisch
Kalilösung wird es wieder in Cholalsäure übergeführt.

Die Cholalsäure sowie ihre Salze zeigen rechtsseitige Circumpola
sation. Die spec. Drehung der wasserfreien krystallisirten Säure beträ
+ 50°, die der $2\frac{1}{2}H_2O$ als Krystallwasser enthaltenden dagegen + 3
für gelbes Licht, die spec. Drehung der Alkalisalze ist nur in der alk

holischen Lösung unabhängig von der Concentration der Lösung und ist stets geringer als die der Säure. In der alkoholischen Lösung des Natronsalzes beträgt die spec. Drehung der Cholalsäure ($C_{24}H_{40}O_5$) nur + 31,4°.

Erhitzt man trockene Cholalsäure, so entwickeln sich nicht unangenehm aromatisch riechende Destillationsprodukte.

**Pettenkofer's Gallenprobe.**

79. In concentrirter Schwefelsäure löst sich Cholalsäure auf. Fügt man zu einer etwas Cholalsäure enthaltenden wässrigen Flüssigkeit im Probirglase ein wenig Rohrzucker und dann allmälig tropfenweise unter Umschütteln concentrirte Schwefelsäure, indem man durch Erwärmen oder Abkühlen in kaltem Wasser die Temperatur auf etwa 70° erhält, so tritt, wenn die zunächst gefällte Cholalsäure durch den weiteren Zusatz der Schwefelsäure wieder gelöst ist, und noch weiter Schwefelsäure zugesetzt wird, eine zuerst kirschrothe, dann prachtvoll purpurrothe Färbung der Flüssigkeit ein, die sich nun unter allmäligem Dunklerwerden mehr in eine blaurothe Farbe im Verlaufe von etwa 8 Tagen umwandelt.

Anwesenheit von Albuminstoffen und solchen Körpern, die mit Schwefelsäure leicht sich zersetzen, sowie Anwesenheit von viel Farbstoffen oder oxydirenden Substanzen beeinträchtigen die Reaction sehr.

Albuminstoffe geben mit concentrirter Schwefelsäure auch ähnliche Purpurfärbung, ebenso Amylalkohol und andere organische Körper.

Aus den Fäces oder Dickdarminhalte kann die Cholalsäure mit Alkohol vollkommen extrahirt werden. Man dampft das abfiltrirte Extract im Wasserbade unter Zusatz von etwas Essigsäure zum Syrup ab und zieht den Rückstand mit kaltem Wasser aus. Das Ungelöste übergiesst man mit Barytwasser, fügt noch Wasser hinzu unter Erwärmen, leitet dann Kohlensäure bis zur neutralen Reaction ein, erhitzt jetzt zum Sieden und filtrirt siedendheiss, kocht den Rückstand noch so lange mit Wasser aus, als dieses etwas löst, dampft die vereinigten heiss filtrirten Auszüge auf ein kleines Volumen ab, fügt erst etwas Aether nach dem Erkalten hinzu, darauf Salzsäure, rührt gut um und lässt einige Zeit stehen, wobei der Aether verdunsten kann. Dann filtrirt man, wäscht die ausgeschiedene Cholalsäure mit etwas Wasser, löst sie in Alkohol, entfärbt nöthigenfalls mit Thierkohle, dampft auf ein kleineres Volumen ein und lässt dann zur Krystallisation einige Zeit stehen.

Die Krystallformen, die rechtsseitige Circumpolarisation der alkoholischen Lösung, die aromatischen Produkte der trocknen Destillation und

die Pettenkofer'sche Probe geben dann Bestätigung für die Identität des erhaltenen Körpers mit der Cholalsäure.

Der Nachweis der Cholalsäure im icterischen Harne, sowie in der Galle wird bei der Betrachtung der Untersuchungsmethoden des Harns und der Galle im zweiten Theile besprochen werden.

Die Hyocholalsäure $C_{25}H_{40}O_4$ findet sich mit Glycin und Taurin gepaart in der Schweingalle, ist dagegen ohne diese Paarlinge noch nirgends aufgefunden. Sie löst sich leicht in Alkohol oder Aether, nicht in Wasser. Sie krystallisirt schwer in kleinen Warzen und ihre Alkalisalze werden wie Seifen durch concentrirte Salzlösungen gefällt. Beim Kochen mit Salzsäure giebt sie Hyodyslysin $C_{25}H_{38}O_3$, welches dem Dyslysin sich sehr ähnlich verhält. Die Hyocholalsäure giebt die Pettenkofer'sche Reaction.*)

Die Chenocholalsäure $C_{27}H_{44}O_4$ der vorigen in der Zusammensetzung homolog, wird durch die Taurochenocholsäure durch Kochen mit Barytwasser erhalten (vergl. §. 116.). Sie krystallisirt sehr schwer beim Stehen der alkoholischen mit Wasser versetzten Lösung, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol oder Aether; die Lösungen reagiren sauer, die Säure giebt die Pettenkofer'sche Reaction, wird durch Kalilauge gelöst, aber in concentrirter Kalilauge ist das Kalisalz nicht löslich. Das Barytsalz ist unlöslich in Wasser.**)

Lithofellinsäure $C_{20}H_{36}O_4$, bis jetzt nur in den seltenen orientalischen Bezoaren gefunden, die fast ganz aus dieser Säure bestehen. Man extrahirt sie aus den gepulverten Bezoaren mit kochendem Alkohol; aus der concentrirten alkoholischen Lösung scheidet sie sich allmälig in Krusten stark glänzender, farbloser, harter Krystalle aus. Diese Krystalle stellen sehr spitzige Rhomboëder oder dreiseitige Säulen meist mit zugerundeten Flächen dar. Um sie zu reinigen, versetzt man die spirituöse Lösung der Säure mit kohlensaurem Natron im Ueberschusse, verdunstet zur Trockne, extrahirt mit absolutem Alkohol, filtrirt, verdunstet den Alkohol, löst den Rückstand in Wasser und fällt mit Chlorbarium. Der Niederschlag wird mit heissem Wasser ausgewaschen, die Lösung darauf durch Abdampfen concentrirt, und dann Essigsäure hinzugefügt, so lange Niederschlag erfolgt. Die gefällte reine Lithofellinsäure wird nach dem Abfiltriren und Waschen mit Wasser in wenig siedendem Weingeist gelöst; nach dem Erkalten scheidet sie sich allmälig schön krystallisirt aus.

Die Krystalle schmelzen bei 205°, etwas darüber erhitzt, bleibt die Masse amorph. An der Luft stark erhitzt, giebt die Lithofellinsäure dieselben aromatischen Dämpfe, wie die Cholalsäure; sie giebt ferner sehr schöne Pettenkofer'sche Reaction, besitzt sehr geringe rechts-

*) Strecker und Gundlach Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 62. S. 205.

**) Heintz und Wislicenus, Pogg. Ann. Bd. 108. S. 547. und R. Otto, Zt f. Chem. 1868. S. 635.

seitige Circumpolarisation, ist leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol und krystallisirt unlöslich in Wasser, dagegen scheint die aus ihren Salzen eben abgeschiedene weiche amorphe Säure in Wasser etwas löslich zu sein. In Aether ist sie schwer löslich. Ihre Alkalisalze krystallisiren sehr schwer, das Barytsalz krystallisirt in feinen Nadeln beim Erkalten der heiss concentrirten wässrigen Lösung. Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser, werden aber durch Aetzalkali, kohlensaures Alkali oder andere Salze aus der concentrirten heissen Lösung in öligen Tropfen ausgeschieden. Durch Kochen mit starker Säure oder Alkalilauge werden amorphe Substanzen gebildet.

Zum Nachweise der Lithofellinsäure können besonders die Krystallformen, der hohe Schmelzpunkt, die aromatischen Destillationsprodukte, die PETTENKOFER'sche Reaction, das Verhalten der Alkali- und Barytsalze dienen.

## Phenol $C_6H_6O$.

80. Das Phenol, auch Carbolsäure, Phenylsäure, Phenylalkohol genannt und im Wesentlichen identisch mit dem käuflichen, aus Steinkohlentheer gewonnenen Kreosot, soll nach Einbringung von Benzol in den Magen im Harne auftreten.*) Viele Harne von Menschen und Thieren, stets aber der Rinderharn, enthalten einen für sich nicht bekannten, in Alkohol löslichen, durch Bleiessig und Ammoniak nicht fällbaren Körper**), der durch Einwirkung verdünnter Mineralsäuren unter Bildung von Phenol zerfällt. Dasselbe entsteht durch trockene Destillation der verschiedensten pflanzlichen und thierischen Stoffe.

Phenol krystallisirt in grossen, farblosen Prismen, die bei 37°,5 schmelzen, hat einen eigenthümlichen, penetranten Geruch und brennenden Geschmack, siedet bei 182—183°, wird durch wenig Wasser schon weit unter seinem Schmelzpunkte flüssig, löst sich sehr schwer in Wasser, mischt sich dagegen in jedem Verhältniss mit Alkohol oder Aether. Es wirkt in manchen Reactionen wie eine schwache Säure, zersetzt aber kohlensaures Alkali nicht. In Kali- oder Natronlauge löst es sich leicht zu krystallisirbaren, in Wasser, Alkohol oder Aether leicht löslichen, stark alkalisch reagirenden und durch Kohlensäure zersetzbaren Verbindungen. Durch Salpetersäure, selbst verdünnte, wird Phenol leicht angegriffen und durch überschüssige concentrirte Salpetersäure in Trinitro-

*) SCHULTZEN und NAUNYN: REICHERT und DUBOIS-REYMOND Archiv 1867. Heft 3.

**) A. BULIGINSKY „Ueber die Carbolsäure im Harn". Med. chem. Untersuchungen, herausgegeben von HOPPE-SEYLER 1867. Heft 2. p. 234.

phenol (Picrinsäure) $C_6H_2(NO_2)_3HO$ umgewandelt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich leicht unter Bildung von Sulfosäuren. Silber- oder Quecksilberoxydsalze werden beim Erhitzen von Phenol reducirt. Wässrige Lösungen von Phenol zeichnen sich endlich durch folgende Reactionen aus: 1) sie geben mit neutralem Eisenchlorid eine blaue Färbung, auch noch bei grosser Verdünnung; 2) taucht man einen Fichtenspahn in wässrige Phenollösung, dann in verdünnte Salzsäure und bringt ihn dann in directes Sonnenlicht, so wird er bald grünblau gefärbt und diese Färbung erhält sich längere Zeit.

Um Phenol im Harne nachzuweisen, würde der Harn nöthigenfalls, nach Zusatz von etwas kohlensaurem Alkali, der Destillation zu unterwerfen sein. In den ersten überdestillirenden Portionen ist es dann durch obige Reactionen nachweisbar, wenn man Harn mit den geringsten Spuren Phenol versetzt hatte. Aber im unversetzten Harne ist noch nie Phenol gefunden. Aus Rinderharn erhält man Phenol am Besten durch Abdampfen des Harns, Zusatz von starker Salzsäure bis zur völligen Ausfällung der Hippursäure, Filtriren, Schütteln des Filtrats mit einzelnen Aetherportionen, so lange diese sich noch gelb färben. Die vereinigten Aetherlösungen werden zunächst mit wässriger Sodalösung geschüttelt, welche die freien Säuren aufnimmt, dann mit Natronlauge geschüttelt, nach 24stündigem Stehen der Aether abgegossen und die phenolhaltige Lauge mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gemischt destillirt. Mit den Wasserdämpfen geht sofort Phenol und die unten zu beschreibende Taurylsäure über. Die oben bezeichneten Reactionen des Phenols dienen dann zu seiner Erkennung im Destillate; eine gute Trennungsmethode von der Taurylsäure ist nicht bekannt.

Taurylsäure ist von Staedeler*) eine öligflüssige, dem Phenol sehr ähnliche Substanz genannt, die er zuerst aus dem Kuhharne mit dem Phenol zusammen erhielt und durch fractionirte Destillation trennte. Er fand für sie höheren Siedepunkt und die Zusammensetzung $C_7H_8O$, wonach sie mit dem Kresol isomer oder identisch wäre; mit concentrirter Schwefelsäure giebt sie eine feste krystallinische Verbindung.

Bei der Einwirkung der Salzsäure auf den Verdampfungsrückstand des Rinderharn entstehen noch Säuren, welche beim Schütteln der Aetherlösung mit Sodalösung in diese übergehen zusammen mit fetten flüchtigen Säuren, Hippursäure, Benzoësäure. Staedeler isolirte aus diesem Gemenge 2 Säuren, die er Damolsäure und Damalursäure nannte und für deren letztere er die Zusammensetzung $C_7H_{12}O_2$ fand.**)

Alle diese Stoffe und verschiedene andere sie begleitende zum Theil campherartige Körper bedürfen noch genauerer Untersuchung.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 77. p. 17.

**) Ueber die Damalursäure vergl. Werner in Ztschr. f. Chem. 1868. Bd. 12.

Aethylendimethylencarbonsäure*) hat GEUTHER eine Säure genannt, deren Natronsalz er durch Einwirkung von Natrium auf reinen Essigäther erhielt. Aus dieser Natronverbindung stellte er sie nach verschiedenen Methoden, mit dem besten Erfolge aber durch Behandlung mit Essigsäure, etwas Wasser und Aether, Abheben der Aetherlösung nach dem Schütteln, Abdestilliren des Aethers und Reinigung der mit wenig Essigsäure zurückbleibenden Säure durch fractionirte Destillation dar. Die Säure ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 180°,8 siedet, einen dumpfen obstartigen Geruch besitzt, Lackmus nach Wasserzusatz stark röthet, durch Wasser erst in hoher Temperatur, durch starke Säure oder Alkalien schon beim Erwärmen zu $CO_2$, Alkohol und Aceton zerlegt wird. Ihre Zusammensetzung ist $C_6H_{10}O_3$. Sie zeichnet sich besonders aus durch die dunkelviolettrothe (dunkelkirschrothe) Färbung, welche die Lösungen ihrer Salze noch bei starker Verdünnung mit neutralem Eisenchlorid annehmen. GERHARDT**) fand eine braunrothe Färbung durch Eisenchlorid in einem diabetischen Harne, später auch im Harne eines Säufers; früher war bereits aus diabetischem Harne von PETTERS und KAULICH***) Aceton durch Destillation erhalten. ALSBERG stellte Aceton durch Destillation von 45 Liter frischem diabetischen Harn dar und es ist sonach wohl höchst wahrscheinlich, dass diese von GEUTHER gefundene Säure im Harne besonders von Diabetikern auftreten kann.

Hinsichtlich der weitern Eigenschaften dieser Säure, sowie ihrer Salze, vergl. die citirte Abhandlung von GEUTHER.

## Alkohole.

### Cetylalkohol $C_{16}H_{34}O$.

81. Im Wallrathe findet sich Cetylalkohol, auch Aethal genannt, in Verbindung mit fetten Säuren, besonders mit Palmitinsäure. Man stellt ihn daraus am Einfachsten durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge, Fällen des Alkohol mit Wasser und öfteres Umkrystallisiren aus Aether oder Eisessig dar.

Der reine Cetylalkohol krystallisirt in dünnen blättrigen Tafeln, die bei 49—50° schmelzen zu einer Flüssigkeit, welche beim starken Erhitzen unzersetzt destillirt; in geringer Menge geht er schon beim Kochen mit Wasser über. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. Beim andauernden Erhitzen mit Säuren verbindet er sich mit denselben zu Aetherarten und geht beim Erhitzen mit Kalihydrat auf 220—275° in Palmitinsäure über.

---

*) A. GEUTHER, Jenaische Zeitschr. Bd. 2. p. 387. und Chem. Centralbl. 1866. No. 50 u. 51.

**) In GEUTHER's citirter Mittheilung, ferner Wiener med. Presse 1865. No. 28.

***) Prager Vierteljahrschr. 1855.

## Cholesterin $C_{26}H_{44}O$.

82. In geringer Menge findet sich das Cholesterin gelöst im Blute und fast allen anderen Flüssigkeiten des menschlichen Körpers und zeigt ebenso bei Thieren sehr weite Verbreitung; auch in Pflanzensamen als z. B. Erbsen und Bohnen ist es aufgefunden. Wie es der Name dieses Stoffes ausdrückt, ist es zuerst in der Galle gefunden und zwar in der Galle eines jeden Thieres, bei welchem darauf untersucht ist. Bei Weitem die meisten Gallensteine bestehen der Hauptmasse nach, ein Theil derselben sogar ganz aus krystallisirtem Cholesterin und es findet sich dieser Körper krystallinisch abgeschieden in vielen alten Transsudaten und Cystenflüssigkeiten, besonders in Hydrocele, Ovarialcysten, Atherombälgen der Haut, den sog. atheromatösen Arteriengeschwüren, Eiter, Tuberkelmassen, Strumacysteninhalt. Reichlich ist es auch in der Marksubstanz des Gehirns und aller Nerven enthalten. Im Harne ist es höchst selten und in sehr geringer Menge gefunden, dagegen ist es ein normaler Bestandtheil der Fäces von Menschen und Thieren.

Man stellt das Cholesterin fast ausschliesslich aus Gallensteinen dar, welche man gepulvert mit siedendem Alkohol auszieht, siedend filtrirt; das aus der Lösung beim Erkalten krystallinisch abgeschiedene Cholesterin, wird noch zur Reinigung mit alkoholischer Kalilösung gekocht, durch Erkaltenlassen wieder abgeschieden, mit kaltem Alkohol und mit Wasser gewaschen, endlich in Alkohol und Aether gelöst und die Lösung zur Krystallisation offen hingestellt.

Das reine Cholesterin krystallisirt aus der Lösung in wasserfreiem Aether, Chloroform oder Benzol, in wasserfreien, feinen seidenglänzenden Nadeln, aus kochendem Alkohol beim Erkalten in wasserhaltigen grossen rhombischen Tafeln, die besonders aus einer Mischung von Alkohol und Aether beim Verdunsten des letzteren sehr gross und schön werden. In trockner Luft werden diese Krystalle durch Verwittern schnell undurchsichtig; ihre Zusammensetzung ist $C_{26}H_{44}O$. Diese rhombischen Tafeln haben entweder 79° 30′ oder 87° 30′ als spitze Kantenwinkel. Während der Krystallisation zeigt sich oft Abrundung des stumpfen und Zuspitzung des spitzen Winkels, ja zuerst scheinen oft nur Nadeln zu entstehen, dann ungleichseitige Wetzsteinformen und diese gehen endlich in die obigen rhombischen Tafeln über. Die Krystalle sind oft so dünn, dass ihre Contouren nur bei sehr engem Diaphragma unter dem Mikroskope sichtbar werden.

Das trockene Cholesterin schmilzt bei 145° und destillirt im leeren Raume bei 360°. Es ist völlig unlöslich in Wasser, wird

Säuren und selbst concentrirten Alkalilaugen; auch in kaltem Alkohol ist es nicht löslich, dagegen löst es sich reichlich in siedendem Alkohol, in Aether, Chloroform, Benzol, flüchtigen und fetten Oelen, weniger löslich ist es in den Lösungen gallensaurer (cholalsaurer, glyco- und taurocholsaurer) Salze, am wenigsten in den wässrigen Lösungen der Seifen. Die Lösungen des Cholesterins drehen die Polarisationsebene nach links und zwar ist die spec. Drehung unabhängig vom Lösungsmittel, der Concentration und Temperatur für gelbes Licht = — 32°.

Kochen mit Aetzalkalilauge lässt es unverändert, aber beim Schmelzen mit Kalihydrat wird es zerlegt. Concentrirte Salpetersäure bildet daraus zunächst Cholesterinsäure. In concentrirter Schwefelsäure wird es zu einer schön rothen Masse umgewandelt, die beim Zusatz von Wasser grün und dann gelb wird; es bilden sich durch die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure unter Abgabe von Wasser mehrere isomere Kohlenwasserstoffe (Cholesteriline), ebenso wirkt glasige Phosphorsäure (Bildung der Cholesterone). Durch concentrirte Schwefelsäure und ein wenig Jod wird krystallisirtes Cholesterin bald violett, blau, grün und roth gefärbt. Dieses Verhalten bietet ein gutes, mikroskopisches Erkennungsmittel für Cholesterinkrystalle.

Uebergiesst man Cholesterinkrystalle mit concentrirter Schwefelsäure, zerreibt damit und fügt Chloroform hinzu, so erhält man eine blutroth bis violett gefärbte Lösung, die an der Luft bald wieder farblos wird, indem das Roth in Violett, Blau, Grün übergeht. Rauchende Salpetersäure bewirkt dieses Farbenspiel fast momentan.

Dampft man auf einer Porzellanplatte (Tiegeldeckel) über freier Flamme eine sehr kleine Probe Cholesterin mit einem Tropfen concentrirter Salpetersäure ab, so erhält man einen gelben Fleck, der noch warm mit Ammoniak übergossen schön roth wird. Diese Probe gelingt gut, wenn man vorsichtig und nicht zu stark erhitzt.

Eine Probe Cholesterin mit einer eisenchloridhaltigen Salzsäure auf einem Porzellantiegeldeckel über freier Flamme verdunstet, giebt eine erst röthliche, dann violette, mehr und mehr ins Bläuliche ziehende Färbung der ungelöst bleibenden Partikelchen. Diese Probe ist nur zu gebrauchen, wenn das Cholesterin bereits ziemlich rein ist, da man sonst keine deutliche Färbung in der angegebenen Weise erhält.

Das Cholesterin mit organischen Säuren andauernd erhitzt, verbindet sich damit zu Aetherverbindungen, die schwer wieder zu trennen sind. In Eisessig löst es sich beim Erwärmen sehr reichlich und scheidet sich beim Erkalten in nadelförmigen Krystallen aus, die aus Cholesterin und Essigsäure $C_{26}H_{44}O$, $C_2H_4O_2$ bestehen. Durch Zusatz von Alkohol

oder Wasser erhält man aus diesen Krystallen wieder Essigsäure und Cholesterin scheidet sich in den rhombischen Tafeln aus.

Durch Schütteln mit Aether lässt sich das Cholesterin festen Stoffen, die fein pulverisirt sind, sowie Flüssigkeiten gut entziehen. Nach Abgiessen und Verdunsten des Aethers kocht man den Rückstand mit alkoholischer Kalilauge, entfernt dann den grössten Theil des Alkohol durch Verdunstenlassen, bringt die mit Wasser versetzte rückständige Flüssigkeit in eine Flasche, schüttelt wieder mit Aether, welcher nach dem Abgiessen und Verdunsten das Cholesterin frei von Fetten und fetten Säuren zurücklässt. Man krystallisirt aus Alkohol und Aether um und prüft mittelst der oben angegebenen Reactionen. Zur Erkennung von Cholesterintafeln unter dem Mikroskope dienen besonders die Löslichkeitsverhältnisse und das Verhalten gegen Schwefelsäure und Jod.

Ambraïn und Castorin.

Das Ambraïn bildet den Hauptbestandtheil der Ambra und wird daraus durch kochenden Alkohol ausgezogen. Beim Erkalten des Extractes scheidet sich das Ambraïn krystallinisch aus. Es bildet zarte, farblose Nadeln, schmilzt bei 35°, ist unzersetzt flüchtig, löst sich nicht in Wasser, dagegen in Alkohol, Aether, Oelen, wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert, beim Erhitzen mit Salpetersäure in eine krystallisirbare Säure umgewandelt.

Das Castorin findet sich in den verschiedenen Castoreumsorten in variablen Quantitäten. Man zieht es mit kochendem Weingeist aus, beim Erkalten scheidet sich zunächst Fett, dann Castorin aus und beim Verdunsten des Alkohols krystallisirt eine weitere Portion. Durch Umkrystallisiren ist es zu reinigen. Die Krystalle sind 4seitige Nadeln, unlöslich in kaltem, etwas löslich in kochendem Wasser. In heisser Essigsäure oder verdünnter Schwefelsäure löst es sich auf und fällt beim Erkalten wieder krystallinisch aus. Durch Kali wird es nicht zerlegt.

Ambraïn und Castorin sind stickstofffrei, ihre Zusammensetzung jedoch nicht hinreichend bekannt, auch ihre Eigenschaften wenig untersucht.

## Glycerin $C_3H_8O_3$.

83. Das Glycerin, welches im freien Zustande wohl nur in Spuren im Inhalte des Dünndarms durch Einwirkung des pancreatischen Saftes auf Fette sich bilden mag, ist an Oelsäure und mehrere fette Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ gebunden der allgemeinste Bestandtheil der Fette thierischen und pflanzlichen Ursprungs. Es bildet sich auch in geringer Quantität bei der alkoholischen Gährung des Traubenzuckers. Aus den Fetten wird es durch Verseifung gewonnen, durch Behandlung mit Bleioxyd in wässriger Lösung von fetten Säuren gereinigt, durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und die Lösung eingedampft, bis die Temperatur der Flüssigkeit 160° erreicht hat.

Das Glycerin stellt in reinem Zustande eine farblose, geruchl

süssschmeckende, sehr hygroskopische, in Wasser oder Alkohol in jedem Verhältnisse lösliche, in Aether unlösliche, syrupöse Flüssigkeit dar. Seine Lösungen sind ohne Reaction auf Lackmus. Das Glycerin ist ein dreiatomiger Alkohol, kann also mit 1, 2 oder 3 Atomen einbasischer Säuren sich zu Aethern verbinden und auch Verbindungen mit Metallen oder Alkoholen eingehen. Man nennt die Verbindungen des Glycerins mit Säuren Glyceride, zu diesen gehören auch die Fette.

Das Glycerin lässt sich im luftleeren Raume bei 275—280° unzersetzt destilliren, verflüchtigt sich in geringer Menge schon beim Kochen seiner wässrigen Lösung mit den Wasserdämpfen. Es löst Kupferoxyd, Bleioxyd und andere Metalloxyde auf, auch fette Säuren, wie Palmitinsäure, Stearinsäure, Oelsäure sind darin etwas löslich. Erhitzt man trockenes Glycerin mit trockenen, organischen, einbasischen Säuren auf 200° im Glasrohre eingeschlossen längere Zeit, so verbinden sie sich unter Austritt von Wasser theilweise mit einander. Auf diese Weise können die natürlich vorkommenden Fette künstlich erhalten werden.

Verdünnte wässrige Lösungen des Glycerins mit Bierhefe längere Zeit bei 20—30° stehen gelassen, geben Zerlegung des Glycerins unter Bildung von Propionsäure. Erhitzt man Glycerin mit wasserfreier Phosphorsäure oder saurem schwefelsaurem Kali, so bildet sich durch Zerlegung des Glycerins Wasser und Acroleïn oder Acrol $C_3H_4O$, eine äusserst stechend riechende, leicht flüchtige und sich an der Luft schnell oxydirende Flüssigkeit, welche auch Silberlösung schnell reducirt. Diese Zersetzungsweise, welche dem Glycerin eigenthümlich ist, dient neben dem Verhalten gegen Basen, neben dem süssen Geschmacke und der grossen Löslichkeit in Wasser oder Alkohol zur Erkennung des Glycerins.

## Fette.

84. Die Fette finden sich bei Menschen und Thieren fast in allen Flüssigkeiten, nur nicht im Harne, in geringer Menge gelöst oder fein zertheilt, wie im Chylus, reichlich besonders in der Milch, dem Hauttalge und dem Chylus bei Fettfütterung. In den Geweben findet sich Ablagerung von Fetten in den Fettzellen physiologisch in bestimmter Verbreitung und pathologisch kann fettige Infiltration jedes Organ betreffen. Die Fette, welche bei diesen letzteren pathologischen Processen abgelagert werden, sind keine anderen als die, welche wir im normalen Zustande, im panniculus adiposus u. s. w. von Menschen und Thieren und ebenso in den verschiedensten Früchten von Pflanzen finden.

Von den Fetten sind einige flüssig, andere krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur, sie sind nicht unzersetzt flüchtig beim Erhitzen, unlöslich in Wasser, meist auch unlöslich in kaltem, leicht löslich in kochendem Weingeiste, alle lösen sich leicht in Aether, Chloroform und flüchtigen Oelen, sie lösen sich auch gegenseitig auf, so stellen die gewöhnlichen Oele, als Olivenöl, eine Lösung von Stearin und Palmitin in Oleïn dar. Die Fette reagiren neutral gegen Lackmus, sind an sich farb- und geschmacklos, lösen viele Farbstoffe auf und erscheinen im thierischen Körper wohl immer gelb gefärbt.

Die natürlich in Thieren vorkommenden Fette sind wie das Glycerin selbst ohne Einwirkung auf polarisirtes Licht. Etwas löslich sind Fette auch in Seifen-, in Eiweiss- oder Leimlösungen und besonders in Flüssigkeiten, welche Gallensäuren enthalten. Schüttelt man flüssige Fette mit schleimigen oder Eiweisslösungen, so gehen sie in feine Zertheilung über, aus welcher sie nur langsam sich wieder zu einer Masse vereinigen (Emulsion). Durch Kochen mit Wasser werden die Fette kaum angegriffen, dagegen werden sie durch Kochen mit Aetzalkalilauge besonders in alkoholischer Lösung schnell verseift, d. h. in Glycerin und fette Säuren zerlegt, dieselbe Zerlegung bewirkt concentrirte Schwefelsäure oder Wasserdampf in das auf auf 220° erhitzte Fett eingeleitet. Beim Stehen der Fette in Berührung mit atmosphärischer Luft, Wasser und Metallen oder Eiweissstoffen werden sie allmälig zerlegt, sie werden ranzig, wie man sagt, indem sich leicht flüchtige fette Säuren bilden. Erhitzt man Fette auf sehr hohe Temperatur, so gehen fette Säuren und Acroleïn über, dessen Nase und Augen stark reizende Dämpfe sich schon in geringen Mengen leicht kenntlich machen.

Die wichtigsten natürlich vorkommenden Fette sind das Stearin, Palmitin und Oleïn.

**Stearin oder Tristearin $C_{57}H_{110}O_6$ oder $C_3H_5\ (C_{18}H_{35}O)_3\ O_3$.**

85. Das Stearin, bestehend aus 3 Atomen Stearinsäure und 1 Atom Glycerin weniger 3 Mol. Wasser, ist das festeste, am schwersten schmelzbare unter den bekannteren Fetten. Es ist in heissem Alkohol oder Aether schwerer löslich als die übrigen Fette und wird beim Erkalten jener Lösungen zuerst ausgeschieden, gewöhnlich in rectangulären Tafeln, seltener in rhombischen Prismen. Der eigentliche Schmelzpunkt soll 63° sein, er wechselt jedoch je nach der Behandlung, welche das Stearin vorher erfahren hat, zwischen 53° und 66°, ebenso wird es je nach der Intensität der vorhergehenden Erhitzung bei 51° oder erst bei 61° wieder fest.

**Palmitin oder Tripalmitin $C_{51}H_{98}O_6$ oder $C_3H_5$ $(C_{16}H_{31}O)_3$ $O_3$.**

Das Palmitin ist wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol oder Aether. Beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung scheiden sich feine Nadeln von Palmitin aus. Ist es mit Stearin gemischt, so scheiden sich aus den heissen Lösungen beim Erkalten Gemische (oder Verbindungen) von Palmitin und Stearin in Kugeln aus, welche aus radial um einen Punkt gestellten Blättchen oder Nadeln, die oft grasshalmartig gewunden erscheinen, bestehen. Diese Gemenge hielt man früher für ein besonderes Fett, welches Margarin genannt wurde. Wie das Stearin, so hat auch das Palmitin verschiedene Schmelz- und Erstarrungspunkte, je nachdem es vorher behandelt war. 46°, 62°, 63° sind als Schmelzpunkte, 45° als Erstarrungspunkt angegeben.

**Oleïn (Trioleïn) $C_{57}H_{104}O_6$ oder $C_3H_5$ $(C_{18}H_{33}O)_3$ $O_3$.**

In reinem Zustande ein farbloses, flüssiges Oel bei gewöhnlicher Temperatur. Es oxydirt sich leicht an feuchter Luft und färbt sich dabei gelb, ist leicht löslich in absolutem Alkohol oder Aether, weniger in kaltem Weingeiste. Das Oleïn löst Stearin und Palmitin reichlich auf und stellt in dieser Mischung die Hauptmasse der natürlichen Fette dar. Bei der trockenen Destillation giebt es ausser den Produkten, welche auch andere Fette liefern, noch Sebacylsäure (Fettsäure).

Butyrin, Capronin, Caprylin und die andern derartigen Fette sind noch nicht hinreichend untersucht und man hat keine Methode, sie von den übrigen Fetten ohne Zerlegung zu trennen.

**Trennung der Fette von anderen Körpern und Nachweis derselben.**

86. Wegen ihrer Nichtflüchtigkeit, Unlöslichkeit in Wasser, Leichtlöslichkeit in Aether ist es im Ganzen nicht schwierig, die Fette von anderen Stoffen zu trennen.

In Flüssigkeiten suspendirte Fette kann man durch Schütteln der Flüssigkeiten mit Aether aufnehmen, aus Emulsionen, z. B. Milch, erhält man sie auf gleiche Weise, nachdem man der Emulsion etwas Natronlauge zugefügt hat. Die in den Flüssigkeiten gelösten Fette sowie die in Gewebstheilen eingeschlossenen erhält man am Einfachsten, indem man die Flüssigkeit oder Gewebe auf dem Wasserbade trocknet, den Rückstand fein pulverisirt, mit Aether auszieht und das Ungelöste noch mit Alkohol auskocht. Der Alkoholextract wird heiss filtrirt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Die durch Verdunsten der Aetherauszüge erhaltenen Massen

können ausser den Fetten noch fette Säuren und Cholesterin enthalten, auch Farbstoffe können sich darin befinden. Um die freien Säuren von den Fetten zu trennen, ist es zweckmässig, den Aetherrückstand mit concentrirter Lösung von kohlensaurem Natron, welches nicht verseifend auf die Fette wirkt, einige Zeit zu kochen, dann zur Trockne abzudampfen, in etwas Wasser zu lösen und diese Lösung mit Aether zu schütteln. Fette und Cholesterin gehen in Lösung über. Um diese von einander zu trennen, kann man den Aetherextract der freiwilligen Verdunstung überlassen und nach dem Auskrystallisiren von Cholesterin abgiessen, doch gelingt diese Trennung nur unvollkommen. Besser gelingt der Nachweis, wenn man das Gemisch von Fetten und Cholesterin mit alkoholischer Kalilauge einige Zeit auf dem Wasserbade im Sieden erhält, dann den Alkohol durch Verdunsten verjagt, die rückständige Flüssigkeit mit Wasser sehr verdünnt und mit Aether schüttelt; das dann abgegossene Aetherextract enthält nur Cholesterin, wenn mit Wasser genügend verdünnt war.

Die Seifenlösung wird, ohne den letzten Rest des Aethers zu entfernen, mit verdünnter Schwefelsäure gut angesäuert und nun auf dem Wasserbade bis zum Verdunsten des Aethers erwärmt, die ausgeschiedenen Fettsäuren durch Filtration entfernt, das Filtrat mit Ammoniak neutralisirt, auf dem Wasserbade zu kleinem Volumen eingedampft und mit Alkohol ausgezogen. Das filtrirte Alkoholextract enthält das Glycerin und Spuren von den schwefelsauren Salzen, die man durch Zusammenreiben des Verdampfung-Rückstandes mit Bleioxyd, Ausziehen der Masse mit etwas Wasser, Fällen mit Schwefelwasserstoff, Filtriren und Eindampfen zum Syrup trennen kann. Das zurückbleibende Glycerin wird durch den Geschmack, Lösung von Kupferoxydhydrat in demselben und die Bildung von Acroleïn beim Erhitzen mit wasserfreier Phosphorsäure charakterisirt.

Die oben durch Fällung mit Schwefelsäure aus der Seifenlösung isolirten fetten Säuren werden nach den §. 73. und 74. angegebenen Methoden von einander getrennt und näher bestimmt.

Die oben geschilderte Methode ist zeitraubend und nur ausführbar, wenn hinreichendes Material zu Gebote steht. In einem Falle, wo es nur darauf ankommt, nachzuweisen, ob überhaupt Fette zugegen sind, genügt es, den nach der oben beschriebenen Methode erhaltenen ersten Aetherextract-Rückstand mit heissem Wasser zu behandeln, nach dem Erkalten das Fett abzuheben, auf dem Wasserbade zu trocknen, durch trockene Destillation im Probirglase eine Probe auf Acroleïnbildung zu prüfen und die Unlöslichkeit in warmer verdünnter Kalilauge zu constatiren.

Freie Fettsäure kann man auch dadurch von den Fetten trennen, dass man die heisse alkoholische Lösung des Gemisches mit essigsaurem Bleioxyd fällt, man filtrirt noch warm und erhält im Filtrate fast nur noch Fette, da die Verbindungen jener Säure mit Bleioxyd in Alkohol sehr schwer löslich sind.

### Trennung und Nachweis der einzelnen Fette.

87. So wenig man eine genügende Methode besitzt, Cholesterin von den unzersezten Fetten vollkommen zu trennen, so wenig ist man auch im Stande, eine Trennung der einzelnen Fette von einander vorzunehmen, ohne dass man sie verseift.

Eine für manche Zwecke genügende Trennung erhält man, wenn man die Fette einige Zeit bei einer Temperatur erhält, bei der ein Theil des gelösten Stearin und Palmitin auskrystallisirt, diese Temperatur würde für Butter etwa 20° sein, für Leberthran, Knochenöl etwa 0° sein, und so für jedes Fett verschieden. Man filtrirt durch Papier das flüssige Oel ab und presst die ausgeschiedenen Krystallmassen aus und lässt nun das Oel bei einer niederen Temperatur stehen, bei welcher wieder ein Theil sich ausscheidet, filtrirt u. s. w. Spült man die ausgepresste Krystallmasse mit kaltem Alkohol ab, so erhält man von Oleïn ziemlich freie Gemische von Stearin und Palmitin und löst man diese in viel heissem Alkohol und lässt allmälig erkalten, so scheidet sich zuerst Stearin, dann dies mit Palmitin gemischt, zuletzt nur Palmitin mit Spuren von Oleïn aus.

Will man genauer die Fette auf die in ihnen enthaltenen Säuren prüfen, so sind die Fette zu verseifen. Man führt die Verseifung der Fette am Besten in einem Silberkessel oder einem blank gescheuerten Eisenkessel aus, kocht mit nicht zu concentrirter Kali- oder Natronlauge die Fette, bis keine Fettaugen mehr auf der Flüssigkeit schwimmen, engt dann soweit ein, bis die Seife sich ölartig abscheidet, lässt völlig erkalten, giesst die Lauge von der Seifenleimmasse ab, trocknet diese mit Papier ab, trocknet dann noch auf dem Wasserbade, löst in absolutem Alkohol, filtrirt und trennt nun die Fettsäure nach den in §. 73. und 74. gegebenen Methoden, indem man das heisse Alkoholextract zuerst fractionirt, mit Chlorbarium oder essigsaurem Baryt fällt, die einzelnen Niederschläge auswäscht, trocknet und ihren Barytgehalt prüft, endlich die restirende alkoholische Lösung verdunstet und im Rückstande nach §. 74. die Oelsäure aufsucht.

### Glycerinphosphorsäure $C_3H_9PO_6$ oder $PO(HO)_2\ C_3H_5\ (HO)_2\ O$.

88. Die Glycerinphosphorsäure kommt wahrscheinlich nur als Zersetzungsprodukt des Lecithin im Blut, Harn, Transsudaten, Muskeln, Gehirn, Nerven, Eidotter, Eiter u. s. w., besonders in den Muskeln, vor. Sie ist eine zweibasische Säure, welche auch direct durch Einwirkung wasserfreier Phosphorsäure auf Glycerin gebildet werden kann. Sie ist nur als syrupöse Flüssigkeit, nicht im festen Zustande bekannt und zerlegt sich beim Erwärmen allmälig in Glycerin und Phosphorsäure. Ihre Baryt- und Kalksalze sind unlöslich in absolutem Alkohol, leicht löslich in kaltem Wasser. Das Kalksalz wird in perlglänzenden Blättchen erhalten, wenn die kalt concentrirte Lösung zum Sieden erhitzt wird.

Die Lösung der glycerinphosphorsauren Salze wird durch essigsaures Bleioxyd gefällt.

Um Glycerinphosphorsäure in Flüssigkeiten aufzufinden, dampft man die von Eiweissstoffen befreite, mit Barytwasser alkalisch gemachte, durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreite und nach Aufkochenlassen abfiltrirte Flüssigkeit auf ein kleines Volumen ein, lässt einige Zeit stehen, um Kreatin und dergleichen sich ausscheiden zu lassen, dampft mit der Luftpumpe über Schwefelsäure die Flüssigkeit möglichst ein, extrahirt mit absolutem Alkohol den Rückstand, löst das Zurückbleibende in wenig Wasser, filtrirt und prüft nach Verdunsten der Flüssigkeit zur Trockne den Rückstand nach §. 61. auf Phosphorsäuregehalt. Statt dessen kann man auch diese letztere Flüssigkeit mit Salzsäure ansäuern, einige Zeit im Kochen erhalten, zur Trockne abdampfen, den Rückstand mit Wasser ausziehen, filtriren und das Filtrat mit ammoniakalischer Magnesialösung auf Phosphorsäure prüfen oder mit molybdänsaurem Ammoniak (vergl. §. 54.). Das krystallisirte glycerinphosphorsaure Zink ist in seinen mikroskopischen Formen dem milchsauren Zink sehr ähnlich.

### Distearylglycerinphosphorsäure $PO(HO)_2\ (C_{18}H_{35}O)_2\ C_3H_5O_3$.

Diese Säure wurde von Diakonow aus Lecithin durch Schütteln [illegible] ätherischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Durch Schütteln [illegible] ätherischen Lösung mit sehr verdünnter Kalilauge oder mit kohlensaurem [illegible] wurde ihr neutrales Kalisalz in feine Krystalle beim Verdunsten des Ae[illegible]halten. Die Säure ist durch Kochen mit Alkali leicht in Stearinsäure und [illegible]phosphorsäure zu spalten. Im Uebrigen vergl. §. 100. Lecithin.

## Zuckerarten.

### Traubenzucker oder Harnzucker $C_6H_{12}O_6$.

89. Unter allen Zuckerarten hat der Traubenzucker, auch Glycose genannt, bei Menschen und Thieren das ausgebreitetste Vorkommen. Abgesehen vom Darminhalte, in welchem er je nach der Nahrung in sehr wechselnder Quantität vorhanden sein, zeitweise auch fehlen kann, findet er sich bei gesunden Thieren häufig in geringer Menge in dem Safte der Leber, in dem Chylus, Blute und der Lymphe. Dass der Harn im normalen Zustande etwas Traubenzucker enthält, ist trotz mancher Einwände, die gemacht sind*), höchst wahrscheinlich; in verschiedenen Krankheiten scheint der Zuckergehalt des Harns sich ebenso etwas zu steigern, wie bei zuckerreicher Nahrung. In Diabetes mellitus beträgt der Gehalt des Harns an Traubenzucker fast immer mehrere Procente; auch das Blut enthält in dieser Krankheit reichlicher Zucker, jedoch viel weniger als der Harn.

Man stellt den Traubenzucker am Leichtesten rein aus dem diabetischen Harne dar, indem man denselben bei mässiger Temperatur auf dem Wasserbade zum dünnen Syrupe abdampft und zur Krystallisation stehen lässt, nach einigen Tagen oder Wochen ist der ganze Syrup krystallisirt. Die körnige Masse wird nun mit wenig Alkohol zerrieben und gewaschen, um den Harnstoff zu entfernen, dann löst man im siedenden Alkohol, filtrirt heiss und lässt zur Krystallisation stehen, die ausgeschiedenen Krystallkörner und Kugeln werden dann noch mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Der auf diese Weise erhaltene Harnzucker ist völlig farblos, bildet meist mikroskopische, vierseitige Prismen mit schräger Endfläche; die Krystallflächen sind meist uneben an grösseren Individuen. Sie aggregiren sich beim Krystallisiren strahlig zu Kugeln und Knollen. Die Krystalle sind hart, wenn sie gross sind, luftbeständig bei gewöhnlicher Temperatur. In Wasser sind sie nicht sehr leicht löslich und brauchen Zeit zur Lösung, bei dieser Lösung geht der krystallisirte Traubenzucker allmälig in den amorphen über, diese Umwandlung erfolgt schnell bei höherer Temperatur, besonders im kochenden Wasser. Die wässrige Lösung kann zur Trockne abgedampft werden, ohne dass sich ein Krystall bildet, während eine dünne syrupöse Lösung binnen einiger Zeit ruhigen Stehens krystallinisch völlig erstarrt. Die trockenen

*) M. Friedlaender, Arch. f. Heilk. Bd. 6. p. 97.

Krystalle schnell auf 100° erhitzt schmelzen unter Bräunung, beim langsamen Trocknen wird Wasser ohne Schmelzen ausgetrieben, es bleibt eine weisse, undurchsichtige Masse von der Form der Krystalle und diese kann ohne Zerlegung auf 120° und darüber erhitzt werden. Der krystallisirte Harnzucker hat die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. Aus den kochsalzhaltigen Lösungen des Traubenzuckers scheiden sich beim Stehen grosse sechsseitige Doppelpyramiden oder Rhomboëder aus, welche aus Chlornatrium, Wasser und Traubenzucker $2C_6H_{12}O_6 + NaCl + H_2O$ bestehen und 13,52 pCt. NaCl enthalten.

Wie alle Alkohole lässt sich auch der Traubenzucker mit Säuren und auch mit Basen verbinden. Die Verbindungen mit Säuren erhält man durch andauerndes Erhitzen der getrockneten Substanzen mit einander im zugeschmolzenen Glasrohre. Mit Basen verbindet sich der Traubenzucker leicht und schnell schon bei gewöhnlicher Temperatur, so z. B. mit Kali, Natron, Kalk, Kupferoxyd. Eine wässrige Lösung von Traubenzucker löst reichlich Aetzkalk auf, ebenso auch Kupferoxydhydrat. Die dunkelblaue Flüssigkeit, die man durch Auflösen von Kupferoxydhydrat in Traubenzuckerlösung erhält, ist jedoch sehr zersetzlich, schon nach kurzem Stehen scheidet sich ein gelbes oder rothes Pulver, Kupferoxydul, aus, während die Lösung sich entfärbt; hierbei wird der Zucker oxydirt, indem Ameisensäure, Oxymalonsäure, vielleicht auch Essigsäure und ein dem Dextrin ähnlicher Körper, entstehen. Die Verbindungen mit Kalk oder Aetzalkali sind nicht löslich in absolutem Alkohol, zersetzen sich aber gleichfalls bald, wenn sie kurze Zeit stehen. Auch wässriges Ammoniak wirkt zerstörend auf den Traubenzucker ein, während derselbe in sauren Lösungen beständig ist. In der Wärme ist die Einwirkung der Alkalien auf den Zucker noch viel stärker. Bei der Zerlegung des Traubenzuckers durch Stehenlassen oder Erwärmen mit Alkali bilden sich braune Zersetzungsprodukte. Solche alkalische Lösungen von Traubenzucker absorbiren reichlich Sauerstoff, färben sich aber auch ohne Luftzutritt braun. Kohlensaure Alkalien wirken wie die Aetzalkalien, nur schwächer.

Schon beim längeren Kochen mit Wasser wird der Traubenzucker allmälig in gleicher Weise zerlegt, wie durch Alkalilaugen.

Der Traubenzucker ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Er besitzt in wässriger Lösung, wenn dieselbe erhitzt war, oder längere Zeit gestanden hatte, die constante spec. Drehung + 56° für mittleres weisses Licht, 53°,5 für die Linie D des Sonnenspectrum. Der im kalten Wasser gelöste krystallisirte Traubenzucker besitzt gleich nach dem Auflösen eine höhere Rechtsdrehung, die sich beim Stehen allmälig

vermindert, schnell beim Erhitzen, bis sie endlich $(\alpha)j = + 53^{o},5$ beträgt. In alkoholischer Lösung nimmt die Drehung unter der oben geschilderten Zerlegung schnell ab.

Durch essigsaures Bleioxyd wird der Traubenzucker nur bei Gegenwart von Ammoniak gefällt.

Mit Bierhefe in Berührung geht der Traubenzucker in wässriger Lösung, wenn die Temperatur zwischen 10—40° beträgt, sofort die alkoholische Gährung ein. Das Schema $C_6H_{12}O_6 = 2(C_2H_6O) + 2(CO)_2$ drückt den Process der Zerspaltung aus, welchen der Traubenzucker hauptsächlich erleidet. In geringer Menge bilden sich neben dem Aethylalkohol noch Amylalkohol oder andere diesen homologe Alkohole, ferner eine Spur Glycerin und Bernsteinsäure. Die Gährung geht am stärksten bei etwa 25° vor sich. Die Gährung zerlegt nur dann den ganzen vorhandenen Zucker, wenn die Lösung nicht über 15 pCt. davon enthält, da in concentrirteren Lösungen der gebildete Alkohol die Gährung endlich inhibirt. In Berührung mit saurer Milch, Käse, faulenden Albuminaten geht der Traubenzucker bald in Milchsäure über, diese Gährung verläuft jedoch langsamer als die alkoholische und wird durch Blutwärme besonders begünstigt. Anwesenheit von kohlensauren Alkalien begünstigt gleichfalls diese Gährung.

Ebenso wie das Kupferoxydhydrat langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erhitzen zu Kupferoxydul reducirt wird, erfährt auch das Wismuthoxydhydrat beim Kochen mit alkalischer Zuckerlösung Reduction, auch Gold-, Platin-, Silber-, Quecksilbersalze, werden durch alkalische Zuckerlösung reducirt, Ferridcyankalium zu Ferrocyankalium umgewandelt und Indigolösung zu Indigweiss reducirt.

Durch Salpetersäure wird der Traubenzucker unter Bildung von Zuckersäure und Oxalsäure zerlegt.

### Nachweis des Traubenzuckers und Trennung desselben von anderen Körpern.

90. Um in einer Flüssigkeit Zucker aufzusuchen, hat man stets zunächst die Eiweissstoffe, wenn sie vorhanden sind, daraus zu entfernen. Ist die Flüssigkeit alkalisch oder neutral, so fügt man zu diesem Zwecke Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction hinzu, erhitzt zum Kochen und filtrirt. Eiweissreiche Flüssigkeiten wie Blut mischt man besser mit dem drei- bis vierfachen Volumen starken Alkohol, lässt einige Zeit stehen, ohne zu erwärmen, filtrirt dann ab. Harn befreit man besser nach dem ersteren Verfahren von Eiweissstoffen. Das Alkoholextract, welches man nach dem zweiten Verfahren erhält, verdunstet

man auf dem Wasserbade zur völligen Entfernung des Alkohol, und wenn sich noch Eiweissstoffe ausgeschieden haben, extrahirt man nochmals den Rückstand mit viel Alkohol, filtrirt, verdunstet den Alkohol und löst den Rückstand in wenig Wasser. Mit diesen so erhaltenen eiweissfreien Flüssigkeiten macht man die folgenden Proben:

1) Man untersucht dieselbe im Polarisationsapparate, ob sie eine Rechtsdrehung besitzt, welche unverkennbar sein wird, wenn die Flüssigkeit nicht etwa nur Spuren von Traubenzucker enthält.

2) Moore's Probe: Man versetzt eine Probe der zu untersuchenden Flüssigkeit im Probirglase mit Aetzkali- oder Aetznatronlauge bis zur stark alkalischen Reaction und erhitzt allmälig das Gemisch zum Sieden. Ist Zucker vorhanden, so wird die Flüssigkeit erst gelb, dann braunroth, endlich dunkelbraun bis schwarz gefärbt. Ist wenig Zucker vorhanden, so tritt nur gelbe oder röthliche Farbe ein.

3) Trommer's Probe: Eine andere Probe versetzt man mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge und fügt dann unter gutem Umschütteln so lange tropfenweise eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd hinzu, als der entstehende Niederschlag sich in der Flüssigkeit wieder auflöst. Man erhitzt dann allmälig bis zum Sieden. Enthält die Flüssigkeit Traubenzucker, so löst sie reichlich Kupferoxydhydrat zur dunkelblauen Flüssigkeit und es scheidet sich beim Kochen reichlich der gelbe oder rothe Niederschlag von Kupferoxydul aus. Ist mehr Zucker in der Flüssigkeit als das zugefügte Kupferoxyd zu oxydiren vermag, so wirkt die freie Aetzalkalilauge auf den übrigen Zucker ein und die Flüssigkeit färbt sich allmälig nach dem Sieden gelb bis braunroth. Hat man dagegen mehr Kupferoxyd hinzugefügt, als der Zucker zu reduciren vermag, so scheidet sich beim Kochen auch schwarzes Kupferoxyd aus und dies verdeckt dann leicht das gleichzeitig ausgeschiedene Kupferoxydul. Man hat sich deshalb wohl in Acht zu nehmen vor zu grossem Ueberschuss der Kupferlösung; während Aetzalkali in grossem Ueberschusse angewendet der Reaction keinen Eintrag thut. Enthält die untersuchte zuckerhaltige Flüssigkeit viel Ammoniak, so tritt erst bei längerem Kochen Abscheidung von Kupferoxydul ein, dagegen erfolgt die Entfärbung der Flüssigkeit ebenso schnell als bei Abwesenheit des Ammoniaks, mehrere organische Stoffe wirken ähnlich dem Ammoniak.

4) Boettcher's Probe: Man fügt zu einer Portion der zu prüfenden Flüssigkeit eine Messerspitze voll Wismuthoxyd oder bas salpetersaures Wismuthoxyd, alsdann einen reichlichen Ueberschuss concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron oder etwas Aetz

lauge, erhitzt zum Sieden und erhält einige Zeit im Sieden. Enthält die Flüssigkeit Traubenzucker, so färbt sich der Niederschlag bald grau, endlich schwarz, durch Reduction des Wismuthoxydes. Sind nur Spuren von Zucker zu vermuthen, so ist auch weniger Wismuthoxyd zur Probe zu verwenden, als wenn reichlicher Gehalt anzunehmen ist.

FRANCQUI und VAN VYVERE*) haben vorgeschlagen, folgende Mischung anzuwenden: Salpetersaures Wismuthoxyd wird mit grossem Ueberschuss von Kali gefällt, dann Weinsäure bis zur völligen Lösung des Niederschlags hinzugefügt. Zuckerhaltiger Harn mit einigen Tropfen dieser Mischung gekocht giebt einen schwarzen Niederschlag von Wismuth.

5) MULDER's Probe: Fügt man dann zu einer traubenzuckerhaltigen Flüssigkeit etwas Indigolösung, die mit kohlensaurem Natron alkalisch gemacht ist, und erhitzt dann zum Sieden, so geht die blaue Farbe der Flüssigkeit in Gelb über, wenn reichlich Zucker vorhanden ist, purpurrothe Färbung tritt dagegen ein, wenn der Gehalt an Traubenzucker sehr gering ist. Schüttelt man die entfärbte, d. h. gelb oder auch nur violett gefärbte Flüssigkeit mit atmosphärischer Luft, so wird sie wieder blau und kann sich dann beim Stehen nochmals entfärben.

6) Bringt man in eine mit Quecksilber gefüllte und umgekehrt in ein Gefäss mit Quecksilber gestülpte Glasröhre mittelst einer Pipette mit krummem Schnabel eine Traubenzucker enthaltende neutrale oder schwach saure Flüssigkeit, mit ein wenig Hefe versetzt und lässt bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen, so zeigt sich bald Gasentwickelung (Kohlensäure), die bis 2 Tage währt. Lässt man dann zu dieser Flüssigkeit etwas concentrirte Kalilauge aufsteigen, so wird das entwickelte Gas vollständig wieder absorbirt.

Zur Abscheidung des Traubenzuckers aus wässrigen Flüssigkeiten kann man sich mit Vortheil der Fällbarkeit desselben durch essigsaures Bleioxyd und Ammoniak bedienen. Zertheilt man den Niederschlag in Alkohol und leitet Schwefelwasserstoff hindurch, filtrirt und dampft zum Syrupe ab, so erhält man den Zucker von einem grossen Theile anderer Stoffe getrennt. Löst man den Rückstand in absolutem Alkohol und fügt alkoholische Kalilösung hinzu, so lange ein Niederschlag entsteht, so erhält man Traubenzucker-Kali als in Alkohol unlöslichen Niederschlag. Man filtrirt, löst den Niederschlag in wenig Wasser, leitet schnell Kohlensäure bis zur Sättigung des Kali hindurch, fällt die Lösung mit viel absolutem Alkohol, filtrirt, verdunstet bei möglichst niedriger Temperatur zum Syrupe und lässt einige Wochen

*) Zeitschr. f. Chem. 1866. p. 255.

zur Krystallisation stehen. Diese Darstellung des Traubenzuckers führt nur dann zu einem guten Resultate, wenn man den Zucker nur sehr kurze Zeit mit dem Kali in Verbindung lässt, also schnell Kohlensäure einleitet und mit Alkohol fällt; ganz entgeht der Zucker trotz aller Geschwindigkeit und auch bei niedriger Temperatur der Zersetzung durch das Kali nicht.

Da verschiedene Stoffe in derselben Weise wie Traubenzucker Kupferoxyd und Silberoxyd zu reduciren vermögen, so können die obigen Proben an sich nicht über die Anwesenheit des Traubenzuckers in thierischen Flüssigkeiten die sichere Entscheidung liefern. Die Reduction des Indigo ist eben so wenig maassgebend und die des Wismuthoxydes, wenn auch zuverlässiger als die Reduction der vorhin genannten Körper, giebt wenigstens dem Milchzucker gegenüber keinen vollgültigen Beweis. Will man es daher gänzlich ausser Zweifel stellen, dass eine Flüssigkeit Traubenzucker enthält, so ist 1. rechtsseitige Circumpolarisation der Flüssigkeit zu constatiren, 2. eine Krystallisation des Traubenzuckers, 3. Krystallisation des Traubenzucker-Chlornatrium darzustellen und endlich 4. die directe sofortige Gährungsfähigkeit in Berührung der wässrigen Lösung mit Hefe zu constatiren. Erst wenn in diesen Beziehungen gleichfalls Uebereinstimmung mit dem Verhalten des Traubenzuckers nachgewiesen ist, darf man die Idendität als unzweifelhaft ansehen. (Vergl. §. 92. Unterschiede vom Milchzucker.)

### Muskelzucker.

Aus dem kalt bereiteten Wasserextracte der fein zerhackten Muskeln hat Meissner nach folgender Methode einen eigenthümlichen Zucker dargestellt: Das abfiltrirte Extract wird durch Kochen von Albuminstoffen befreit, eingeengt, dann kalt mit Barytwasser ausgefällt, der überschüssige Baryt durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure abgeschieden, das Filtrat erst mit Bleizuckerlösung, dann mit basisch essigsaurem Blei, endlich mit Bleiessig und Ammoniak gefällt. Dieser letzte Niederschlag wird in Wasser zertheilt, mit Schwefelwasserstoff das Blei entfernt, die saure filtrirte Lösung zur Entfernung von Sarkin mit essigsaurem Kupfer gefällt, filtrirt und das überschüssige Kupfer durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. Die filtrirte Flüssigkeit wird auf ein kleines Volumen abgedampft, dann mit dem acht- bis zehnfachen Volumen absoluten Alkohol gefällt, das Filtrat mit etwas ganz concentrirter Kalilauge versetzt. Der Niederschlag enthält den Zucker an Kali gebunden; derselbe wird mit Weinsäure zerlegt, der Zucker durch Alkohol vom Weinstein getrennt und beim Abdampfen als Syrup erhalten, der beim Stehen allmälig Krystalle bildet.*)

Dieser Zucker ist weniger löslich in Alkohol als Traubenzucker, ist dem

*) G. Meissner Göttinger Nachrichten 1862. No. 10.

gährungsfähig, rechtsdrehend, reducirt Kupfer- oder Wismuthoxyd in alkalischer Lösung, ist aber im Uebrigen noch nicht näher bekannt. Neben ihm scheint in den Muskeln noch ein linksdrehender nicht krystallisirender Zucker enthalten zu sein, der durch Kali in alkoholischer Lösung nicht gefällt wird. Die Quantität des Zuckers, die man aus dem Rindfleische erhält, ist sehr gering.

### Knorpelzucker (Chondroglycose).*)

91. Bis jetzt nur als Zersetzungsprodukt aus Chondrin oder Knorpel durch Kochen mit Salzsäure oder Verdauen mit Magensaft erhalten und noch nicht krystallisirt bekannt, zeichnet sich dieser Zucker durch Leichtlöslichkeit in Alkohol oder Wasser, geringe Gährungsfähigkeit, linksseitige Circumpolarisation, die von der Temperatur unabhängig ist, aus. Man stellt diesen Zucker dar durch Kochen von fein zerschnittenen Knorpeln mit starker Salzsäure bis zur völligen Lösung, Neutralisation dieser Lösung mit feingeriebener Bleiglätte, Abfiltriren und Einengen der Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoff von Blei zu reinigen ist, Fällung mit Alkohol, Filtriren und Eindampfen der alkoholischen Lösung zum Syrupe. Der so erhaltene Zucker ist aber noch nicht ganz rein, da sich noch Stickstoffgehalt nachweisen lässt. Er reducirt Kupfer-, Wismuth-, Silber-Oxyd wie der Traubenzucker, bildet mit Aetzkalk eine in Wasser leicht lösliche Verbindung. Dieser Zucker bedarf noch sehr einer genaueren Untersuchung, auch ist seine Zusammensetzung noch nicht ermittelt.

### Milchzucker $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$.

92. Der Milchzucker ist bis jetzt allein in der Milch vom Menschen und den verschiedensten Pflanzenfressern, ebenso in der Hundemilch aufgefunden und ist der einzige Zucker, der in diesem Secrete nachgewiesen ist.

Man stellt ihn aus der Kuhmilch durch Ansäuern derselben mit Essigsäure bis zur Gerinnung des Caseïn, Coliren durch ein leinenes Tuch, Erhitzen des Filtrats zum Kochen, Abfiltriren des coagulirten Albumin, Abdampfen der Molken zur Krystallisation, Abgiessen der Mutterlauge von den in einigen Tagen beim Stehen ausgeschiedenen Krystallen dar. Man reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus der warmen wässrigen Lösung.

Der Milchzucker bildet farblose, harte, glänzende, oft ziemlich

---

*) Boedecker Ann. d. Chem. u. Pharm. 117. — de Bary Physiol. chem. Untersuchungen über Eiweisskörper und Leimstoffe Tübingen 1864. Diss. u. Tübinger Med. chem. Untersuchungen Heft 1. p. 71.

grosse Krystalle, welche zum rhombischen Systeme gehören und sehr ausgeprägt hemiedrisch sind (achtseitige Prismen mit stärkerer Ausbildung von 4 Seiten gegen ihre benachbarten schmaleren, schräge Endfläche unten und oben am Prisma).

Der Milchzucker löst sich in 6 Theilen kaltem und 2½ Theilen kochendem Wasser, ist unlöslich in absolutem Alkohol oder Aether. Seine wässrige Lösung hat einen schwach süssen Geschmack, reagirt neutral. Mit Wasser über 100⁰ erhitzt giebt er eine braungefärbte Lösung. Vorsichtig allmälig auf 150⁰ erhitzt verliert er sein Krystallwasser ohne wesentliche weitere Zersetzung. Wird er mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure längere Zeit gekocht, so geht er in einen stark rechtsdrehenden, direct gährungsfähigen krystallisirbaren Zucker über. Der unzersetzte Milchzucker zeigt in heissem Wasser gelöst die spec. Drehung für gelbes Licht = + 58⁰,2, welche unabhängig von der Concentration der Lösung ist; in kaltem Wasser gelöst giebt er zunächst stärkere Drehung, die jedoch beim Stehen der Lösung bis zu der angegebenen abnimmt.

Wie der Traubenzucker wird auch der Milchzucker in sauren Lösungen beim Stehen und Erwärmen weniger leicht zerlegt als in alkalischen. Die letzteren bräunen sich allmälig in gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erhitzen. Mit Basen verbindet sich der Milchzucker schnell; löst man Kupferoxydhydrat in kalter wässriger Milchzuckerlösung bis zur Sättigung und verdunstet die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure, so erhält man tiefblaue Krystalle von der Form des Milchzuckers selbst, welche bald unter Ausscheidung von Kupferoxydul zerfallen. Der Milchzucker reducirt Kupferoxyd, Wismuthoxyd, Silberoxyd und Indigo ebenso leicht als Traubenzucker. Erwärmt man Milchzucker mit mässig verdünnter Salpetersäure, so bildet sich Schleimsäure, Weinsäure, Traubensäure, die erste besonders reichlich; bei weiterer Einwirkung von Salpetersäure werden diese zu Oxalsäure u. s. w. zerlegt.

Mit Hefe geben Milchzuckerlösungen erst nach längerem Stehen ganz unvollkommene Alkoholgährung. Versetzt man die Lösung dieses Zuckers aber mit saurer Milch oder Käse und Kreide (oder Zinkoxyd), so tritt schnelle Umwandlung zu Milchsäure ein (vergl. §. 76.). Bei Bluttemperatur geht diese Gährung, die übrigens stets von etwas Alkohol- oder Kohlensäure-Bildung begleitet ist, am schnellsten vor sich.

Durch essigsaures Bleioxyd und Ammoniak wird Milchzucker aus seinen wässrigen Lösungen ebenso wie der Traubenzucker völlig ausgefällt, während er durch Kochen mit neutralem essigsauren Bleioxyd weder gefällt noch verändert wird.

### Trennung und Nachweis des Milchzuckers.

Hat man aus Flüssigkeiten durch etwas Essigsäure und Kochen die Eiweissstoffe coagulirt und filtrirt, so kann man in denselben zunächst durch die TROMMER'sche oder die BOETTCHER'sche Probe (vergl. §. 90. 3. 4.) das Vorhandensein oder Fehlen von Zucker constatiren. Ist Zucker vorhanden, so dampft man die Flüssigkeit bei mässiger Temperatur im Wasserbade auf ein sehr kleines Volumen ein, versetzt dann mit einem Ueberschusse von Weingeist, erhitzt zum Kochen, filtrirt, verdunstet bei mässiger Temperatur auf ein kleines Volumen und lässt den dünnen Syrup einige Tage bis Wochen zur Krystallisation stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Alkohol gewaschen und dann in folgender Weise geprüft:

1) ob die Krystalle selbst in Wasser gelöst noch Kupferoxydhyrat beim Kochen reduciren (vergl. §. 90. 3.);

2) ob in ihrer wässrigen concentrirten Lösung rechtsseitige Circumpolarisation zu erkennen ist und ob diese Rechtsdrehung sich erhöht, wenn man die Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt, $\frac{1}{2}$ Stunde kocht und wieder auf das frühere Volumen bringt;

3) ob die wässrige Lösung der Krystalle mit etwas Zinkoxyd und ausgewaschenem bei Gerinnung der Milch abgeschiedenem Käsestoff versetzt und einige Tage bei 30—40$^0$ stehen gelassen milchsaures Zinkoxyd (vergl. §. 76.) liefert;

4) ob etwas wässrige Lösung mit gewaschener Bierhefe versetzt sofort alkoholische Gährung eingeht (vergl. §. 90. 6.).

Die Darstellung von Schleimsäure gelingt aus Milchsäure nur dann gut, wenn man nicht zu kleine Mengen dazu verwenden kann.

### Inosit $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$.

93. Der Inosit in verschiedenen Pflanzen besonders in grünen Bohnen enthalten und daraus leicht in grösserer Quantität darzustellen findet sich in geringer Menge im Herzfleische, auch in anderen Muskeln, in der Leber, Milz, Lunge, Nieren, Nebennieren, Gehirn. Im Harne ist Inosit besonders bei Albuminurie, seltener bei Diabetes mellitus gefunden; in einem Falle wandelte sich bei letzterer Krankheit die Zuckerausscheidung in eine Inositausscheidung durch den Harn um. In den Muskeln wurde er besonders bei Säufern gefunden, auch die Flüssigkeit von Echinococcen in der Leber enthält etwas Inosit.

Der Inosit bildet, wenn er rein ist, farblose grosse rhomboëdrische an trockner Luft schnell verwitternde Krystalle des monoklinoëdrischen Systems, im unreinen Zustande und geringer Menge zeigt er sich in

zarten dendritischen Vegetationen. Getrocknet schmilzt er erst bei 210° und erstarrt beim Erkalten zu feinen Nadeln. Er löst sich leicht in Wasser, ist dagegen in starkem Alkohol oder Aether unlöslich. Die wässrige Lösung besitzt süssen Geschmack, giebt mit Hefe versetzt keine alkoholische Gährung, bewirkt keine Circumpolarisation und löst Kupferoxydhydrat, ohne es beim Kochen zu reduciren. Durch Kochen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure wird Inosit nicht verändert; mit concentrirter Salpetersäure digerirt geht er in Nitroinosit über, welcher durch Schwefelsäure gefällt wird, in Alkohol löslich ist. Nitroinosit reducirt Silberoxyd (Inosit nicht), auch Kupferoxydhydrat zu Oxydul. Mit faulenden Eiweissstoffen in wässriger Lösung zerfällt der Inosit unter Bildung von Milchsäure und Buttersäure. Durch basisch essigsaures Bleioxyd wird der Inosit aus der wässrigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit, beim Kochen sogleich als Gallert gefällt.

Inosit-Probe von Scherer: Dampft man eine Probe Inosit mit Salpetersäure auf Platinblech fast zur Trockne ein, versetzt den Rückstand mit Ammoniak und einen Tropfen Chlorcalciumlösung und dampft nun vorsichtig zur Trockne ab, so erhält man eine schön rosarothe Färbung. Diese Probe gelingt aber nur dann, wenn der Inosit bereits ziemlich rein dargestellt ist.

Zur Darstellung des Inosit aus Gewebsflüssigkeiten, besonders Muskeln, kann man sich entweder der Fällung mit Bleiessig bedienen oder den Vorschriften Boedeker's*) folgen: Man versetzt die Flüssigkeiten (wässrige Extracte der Muskeln oder Drüsen, Lunge u. s. w. nach Coaguliren des Albumins, Ausfällen der Phosphorsäure durch Barythydrat, Eindampfen und Auskrystallisiren des Kreatin kochend mit dem ein- bis vierfachen Volumen Alkohol; entsteht hierdurch ein starker, am Glase haftender Niederschlag, so giesst man nur die heisse alkoholische Lösung ab; entsteht aber ein flockiger, nicht klebriger Niederschlag, so filtrirt man durch zuvor erhitzten Trichter die heisse Lösung ab und lässt erkalten. Wenn sich nach 24 Stunden Gruppen von Inositkrystallen abgesetzt haben, so giesst man die Lösung nochmal durch's Filter ab, spült die Krystalle mit wenig kaltem Alkohol ab (und es ist dann rathsam, den auf Zusatz von heissem Alkohol erhaltenen Niederschlag nochmals in wenig kochendem Wasser zu lösen und nochmals mit dem drei- bis vierfachen Volumen Alkohol zu fällen und wieder abzugiessen, um keinen Verlust an Inosit zu erleiden). Haben sich aber keine Inositkrystalle abgesetzt, so versetzt man das klare alkoholische Filtrat mit

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 117. S. 118.

Aether nach und nach unter Umschütteln, bis beim Umschütteln etwas milchige Trübung bleibt und lässt dann 24 Stunden stehen. Hat man hinreichend Aether zugesetzt (der überschüssige Aether schadet nicht, macht nur kleinere Krystalle), so ist aller Inosit in Form schön perlmutterglänzender Blättchen abgeschieden.

Scyllit*) ist ein in Wasser schwer löslicher, in Alkohol unlöslicher, ohne Krystallwasser krystallisirender, süss schmeckender Körper genannt, der in Leber, Kiemen, Milz, und besonders in den Nieren von Rochen und Haifischen von STAEDELER und FRERICHS gefunden ist. Seine Zusammensetzung ist unbekannt, die SCHERER'sche Inositreaction giebt er nicht, wird aber durch basisch essigsaures Bleioxyd kleisterartig gefällt, durch Kochen mit Natronlauge nicht verändert, ebensowenig durch Salpetersäure; Kupferoxyd reducirt er nicht.

Alcapton**) hat BOEDEKER einen Körper genannt, den er im Harne eines Kranken fand, und welcher viel Aehnlichkeit mit Zucker besitzt, aber weder sicher isolirt wurde noch als eine im menschlichen Körper gebildete Substanz charakterisirt ist. Die angegebenen Eigenschaften des Harns zeigen sich oft nach Einnahme gerbsäurehaltiger Medicamente.

## Glycogen $C_6H_{10}O_5$.

94. In den Lebern von Fleisch- und Pflanzenfressern, wie es scheint bei allen Wirbelthieren, findet sich Glycogen, so lange sie sich wohl befinden. Bei Embryonen von Säugethieren ist es, ehe die Leber functionirt, in den Muskeln und den Hautgebilden gefunden worden und in noch früheren Perioden in den Chorionzotten und Cotyledonen. Es fehlt in der Leber kranker Personen.

Besonders reichlich fand G. BIZIO***) Glycogen in verschiedenen Muscheln, besonders Ostrea edulis, Cardium edule. GROHE†) fand es im Gehirn, der Lunge und Hoden eines Diabetikers, KUEHNE††) im Hoden gesunder Hunde, in eitrigpneumonisch infiltrirten Lungen, den PURKINJE'schen Faserzügen unter dem Endocardium beim Schafe.

Das Glycogen ist eine amorphe, farb- und geschmacklose, in Wasser leicht lösliche, in Alkohol oder Aether unlösliche Substanz. Die wässrige Lösung zeigt eine sehr starke Opalescenz, welche auf Zusatz von Aetzkali verschwindet, ohne dass das Glycogen selbst beim längeren Kochen mit mässig starker Kalilauge zerstört würde. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wandelt sich dagegen das Glycogen zunächst in Dextrin, dann in Traubenzucker um. Dieselbe Umwandlung erleidet

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 73. p. 48.
**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 117. S. 98.
***) Atti dell' Istituto veneto di scienze etc. Vol. XI. Ser. 3. 1866.
†) GROHE: Der Chylus ein Ferment. Sendschreiben an Herrn v. LIEBIG.
††) VIRCHOW Arch. Bd. 32.

es durch Speichel, Pancreassecret, Lebersubstanz, Blut u. s. w. Durch kalte concentrirte Salpetersäure wird es in Xyloïdin umgewandelt, mit schwacher Salpetersäure gekocht giebt es Oxalsäure. Durch Jod wird es roth bis violett gefärbt. Kupferoxydhydrat wird durch das Glycogen aufgelöst und beim Kochen nicht reducirt. Bleizuckerlösung bewirkt nur Trübung in Glycogenlösung; leitet man Schwefelwasserstoff durch die Lösung, so bleibt das Schwefelblei (wie in Lösungen von Leim oder Albuminstoffen) suspendirt, fällt aber auf Zusatz von Aetznatron nieder. Das Glycogen zeigt in wässriger Lösung sehr starke rechtsseitige Circumpolarisation (etwa drei Mal so stark als Traubenzucker). Beim Abdampfen der Lösung bildet es an der Oberfläche Häute wie Amylum- oder Caseïnlösungen. Bei der Fäulniss scheint Glycogen in Milchsäure überzugehen.

Um das Glycogen nachzuweisen, kann man sich der Jodreaction bedienen, soweit nicht Verwechselung mit Amyloïd zu befürchten ist. Da das letztere in Wasser nicht löslich ist und durch obige Fermente oder Kochen mit Säuren nicht in Zucker umgewandelt wird, so ist es leicht, beide Körper gut von einander zu unterscheiden. Da aber das Glycogen an den Orten, wo es abgelagert ist, gewöhnlich zugleich Ferment vorfindet zu seiner Umwandlung in Traubenzucker, so müssen die Untersuchungen auf Glycogen in Organen oder Flüssigkeiten so schnell als möglich begonnen oder durch Zusatz von Alkohol bis zur Fällung die Einwirkung des Ferments unmöglich gemacht werden. Werden glycogenhaltige Flüssigkeiten mit Barytwasser gefällt, so wird mindestens ein Theil des Glycogen mit ausgefällt.

Aus der Leber stellt man es am Einfachsten dar durch Eintragen der schnell zerkleinerten Leber in kochendes Wasser ohne längeres Kochen, Coliren und Filtriren des Extractes, Eindampfen auf ein kleineres Volumen, Fällung mit Alkohol. Das so erhaltene rohe Glycogen enthält noch Eiweissstoffe, von denen es durch Lösen im Wasser, Eintragen von frischer Thierkohle bis zum dünnen Brei und Auspressen oder zweitens durch Fällung der wässrigen Lösung durch sehr vorsichtigen Zusatz von Essigsäure, so lange ein Niederschlag entsteht und Filtriren, oder drittens durch Kochen der wässrigen Lösung mit Kalilauge, so lange Ammoniak entweicht, Neutralisiren mit Essigsäure und Fällung mit Alkohol befreien kann. Die erste Methode der Reinigung liefert das reinste Glycogen, aber mit grossem Verluste. Kocht man die zerkleinerte Drüsensubstanz mit Wasser, so erhält man ein mit Leim verunreinigtes Glycogen.

Sehr reines Glycogen liefert die von Bizio (a. a. O.) angegebene Methode der Darstellung aus Muscheln. Die Thiere werden möglichst

zerkleinert, in kaltes Wasser eingetragen, dies langsam erwärmt, über eine Stunde im Sieden erhalten, dann filtrirt, die Masse ausgepresst und noch ein oder zwei Mal mit kochendem Wasser ausgezogen. Die vereinigten Filtrate werden mit Alkohol versetzt so lange noch Niederschlag entsteht, der Niederschlag mit Alkohol gewaschen, dann in starker Essigsäure gelöst. Beim Stehen der Lösung setzt sich allmälig ein Niederschlag ab, der durch Decantiren getrennt und mit Essigsäure noch gewaschen wird. Die essigsaure Lösung wird dann mit Alkohol gefällt, der Niederschlag wieder in Essigsäure gelöst und abwechselnde Fällung und Lösung so lange wiederholt, bis die Substanz keine anorganischen Stoffe, besonders keine (anfangs reichlich darin vorhandene) Magnesia mehr enthält. Der Niederschlag wird darauf zur Entfernung von Eiweissstoffen mit Eisessig behandelt, schliesslich in Wasser gelöst, mit Alkohol gefällt, gewaschen und getrocknet.

## Stickstoffhaltige organische Substanzen.

### Harnstoff $CH_4N_2O$.

95. Der Harnstoff ist der constanteste Bestandtheil des Harns der Menschen, Säugethiere und nakter Amphibien. Im normalen Blute von Säugethieren sowie in Transsudaten, humor aqueus, Lymphe, findet er sich in Spuren, etwas reichlicher in der Leber und häuft sich bei gehinderter Ausscheidung durch die Nieren nicht allein in diesen Flüssigkeiten an, sondern findet sich dann auch in den verschiedenen Secreten des Darmkanals und den Muskeln.

Der Harnstoff wird künstlich dargestellt aus cyansaurem Kali, welches man durch Zusammenschmelzen von Cyankalium mit Bleioxyd erhält, indem man mit schwefelsaurem Ammoniak das cyansaure Kali in wässriger Lösung zersetzt, zur Trockne abdampft, den Rückstand mit absolutem Alkohol auszieht, filtrirt, zum Syrup abdampft und krystallisiren lässt.

J. WILLIAMS*) empfiehlt zunächst cyansaures Blei darzustellen, und dies mit schwefelsaurem Ammoniak zu zerlegen.

Man kennt noch zahlreiche andere Bildungsweisen des Harnstoffs, kennt aber seine Entstehungsweise im thierischen Körper nicht. Aus dem Hundeharn gewinnt man ihn am Einfachsten durch Abdampfen zum Syrup, Extraction desselben mit Alkohol, Abdampfen des filtrirten Alkoholextractes zum Syrup, Krystallisirenlassen desselben und Abwaschen der ausgeschiedenen Krystallmasse mit wenig Alkohol zur Ent-

*) Chem. Centralbl. 1868. No. 36.

fernung der Extrativstoffe. Man löst die Krystalle dann in absolutem Alkohol, filtrirt und verdunstet zur Krystallisation.

Statt dessen kann man den auf ein kleines Volumen abgedampften Menschenharn auf 0° erkaltet mit starker Salpetersäure im Ueberschusse fällen, den Niederschlag abfiltriren, auspressen, in Wasser zertheilen, kohlensauren Baryt eintragen, so lange Aufbrausen erfolgt, dann zur Trockne abdampfen, den Rückstand mit absolutem Alkohol extrahiren, filtriren und das Filtrat zur Krystallisation verdunsten.

Der Harnstoff bildet meist sehr dünne, lange, vierseitige, oft innen hohle Prismen mit sehr stumpfer Pyramide an den Enden, von der gewöhnlich nur eine oder zwei Flächen gut ausgebildet sind. Die Krystalle gehören dem rhombischen Systeme zu, sind nicht hygroskopisch und wasserfrei, können ohne Zersetzung auf 120° erhitzt werden; steigert man die Temperatur noch höher, so schmelzen sie und zersetzen sich. In heissem Wasser löst sich der Harnstoff in jedem Verhältnisse. Ein Gewichtstheil Harnstoff löst sich in einem Gewichtstheile kalten Wasser oder siedenden Alkohol, nur in 5 Theilen kalten Alkohol, in Aether ist er fast ganz unlöslich, entzieht aber demselben Wasser, wenn er wasserhaltig war und zerfliesst damit.

### Verbindungen und Zersetzungen des Harnstoffs.

96. Der Harnstoff verbindet sich mit vielen Säuren zu krystallisirbaren Salzen und ebenso mit einigen Basen. Eine nicht unter 10 pCt. Harnstoff enthaltende genügend kühlgehaltene Lösung giebt mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure einen blättrig krystallinischen Niederschlag von salpetersaurem Harnstoff. Durch Fällung der concentrirten Harnstofflösung mit Oxalsäurelösung erhält man einen ähnlichen krystallinischen Niederschlag von oxalsaurem Harnstoff. Erwärmt man Harnstofflösung mit Quecksilberoxyd, so erhält man Verbindung beider.

Der Harnstoff krystallisirt gern mit Alkalisalzen zusammen aus Lösungen, die beide enthalten; besonders häufig erhält man durch Abdampfen von Harn zum Syrup und Stehenlassen Krystalle von Harnstoff-Chlornatrium in rhombischen Tafeln oder Prismen, welche aus $CH_4N_2O$, $NaCl + H_2O$ bestehen. Beim Umkrystallisiren zerfallen diese Verbindungen leicht. Mehrere Salze, die in Alkohol unlöslich sind, lösen sich etwas in alkoholischer Harnstofflösung, z. B. Ferrocyankalium, schwefelsaures Kali.

### Der salpetersaure Harnstoff $CH_4N_2O$, $NHO_3$

bildet bei schneller Ausscheidung mikroskopische, meist sehr dünne rhombische oder sechsseitige Tafeln, die meist mehrfach zusammengehäuft

erscheinen. Grosse und dicke Krystalle erhält man, wenn man Salpetersäure-Aethyläther durch Destillation von Alkohol mit starker Salpetersäure und Harnstoff darstellt und den Rückstand, welcher in der Retorte bleibt, aus Wasser umkrystallisirt. Er bildet dann dickere bis 1/2 Zoll breite sechsseitige Tafeln oder Säulen des rhombischen Systems. Die rhombischen Tafeln zeigen einen Kantenwinkel von 82°. Dieses Salz ist schwer löslich in kalter Salpetersäure, leichter löslich in kaltem, viel leichter in heissem Wasser, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether; schnell erhitzt verpufft es ohne Rückstand, allmälig auf 140° erwärmt zerlegt es sich in salpetersaures Ammoniak, Harnstoff, Stickoxydul, Kohlensäure, ebenso allmälig beim Kochen der wässrigen, stark sauer reagirenden Lösung.

**Oxalsaurer Harnstoff $(CH_4N_2O)_2\ C_2H_2O_4 + H_2O$.**

Durch Fällung von Harnstofflösung mit Oxalsäure erhalten bildet rhombische Tafeln, die leichter gross und dick zu erhalten sind als die Krystalle des salpetersauren Salzes. Der oxalsaure Harnstoff ist schwer löslich in kaltem Wasser, noch schwerer in kaltem Alkohol (1 Theil in 62 Theilen Alkohol) leicht löslich in kochendem Wasser.

**Phosphorsaurer Harnstoff $CH_4N_2O,\ PH_3O_4$**

ist von J. LEHMANN in grossen glänzenden Krystallen des rhombischen Systems aus Phosphorsäure und Harnstoff dargestellt, auch aus dem abgedampften Harne mit Kleie gefütterter Schweine erhalten. Die Krystalle sind in Wasser sehr leicht löslich, aber nicht zerfliesslich.

**Verbindungen von Harnstoff mit Salpetersäure und Quecksilberoxyd.**

Durch Mischung einer wässrigen Lösung von Harnstoff mit salpetersaurem Quecksilberoxyd kann man drei verschiedene Verbindungen von Harnstoff, Salpetersäure und Quecksilberoxyd darstellen, in denen Harnstoff und Salpetersäure stets zu gleichen Atomen mit verschiedenen Mengen Quecksilberoxyd verbunden sind. LIEBIG hat diesen drei Verbindungen Formeln gegeben, nach denen die eine Verbindung 4, die zweite 3, die dritte nur 2 Aequivalente Quecksilber auf 1 Aequivalent Harnstoff enthält. Nach LIEBIG erhält man das 4 Aequivalente Quecksilber enthaltende Salz durch Hinzufügen überschüssiger sehr verdünnter Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd zur gleichfalls verdünnten Harnstofflösung; diese Verbindung bildet Körner, welche aus radial gestellten Nadeln bestehen. Die 3 Aequivalente Quecksilber enthaltende Verbindung erhält man durch Fällung einer Harnstofflösung mit verdünnter Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, indem man

die letztere so lange hinzufügt, als sich noch ein Niederschlag bildet. Lässt man den Niederschlag an einem 40—50° warmen Orte stehen, so verwandelt er sich grösstentheils in sechsseitige Tafeln, welche diese Zusammensetzung zeigen. Die Verbindung, welche 2 Aequivalente Quecksilber enthält, bekommt man durch Eintragen einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, bis eine Trübung sich zu zeigen beginnt. Man filtrirt die letztere ab, beim Stehen des Filtrates setzen sich dann krystallinische Krusten von kleinen rechtwinkligen zusammengehäuften Tafeln ab, welche die obige dritte Verbindung darstellen. Alle drei geschilderte Verbindungen sind weisse Niederschläge, die in Wasser zertheilt durch anhaltenden Strom Schwefelwasserstoffgas zerlegt werden in sich abscheidendes Schwefelquecksilber und gelösten salpetersauren Harnstoff; durch Verdunstenlassen der abfiltrirten Lösung kann man dann dies letztere Salz isolirt erhalten.

### Zersetzung des Harnstoffs.

Erhitzt man feuchten Harnstoff, so schmilzt er und zerlegt sich zu Kohlensäure und Ammoniak hauptsächlich. Längeres Kochen seiner wässrigen Lösung zersetzt ihn gleichfalls allmälig zu kohlensaurem Ammoniak, durch Kochen mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien wird er schnell in dieser Weise zerlegt; Kalkmilch wirkt nicht stark beim Kochen, in der Kälte gar nicht auf den Harnstoff ein.

Erhitzt man Harnstoff mit Wasser im zugeschmolzenen Glasrohre auf 180°, so zerfällt er auch in Kohlensäure und Ammoniak. Kochen des Harnstoffs mit starker Schwefelsäure und schliessliches Erhitzen bis 190° hat dieselbe Zerlegung zur Folge, endlich zeigt der Harnstoff diese Zersetzung unter der Einwirkung eines Fermentes, welches sich im faulenden Harne befindet. Dieses Ferment, ein sehr kleines Infusorium von rundlicher Form, wandelt im Harne binnen kurzer Zeit allen Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak um.

Durch salpetrige Säure wird Harnstoff in Kohlensäure, Wasser und Stickstoff zerlegt. Durch feuchtes Chlorgas oder Lösungen unterchlorigsaurer Salze wird er in Kohlensäure, Chlorwasserstoff und Stickstoff zersetzt.

### Trennung und Nachweis des Harnstoffs.

97. Die oben §. 95. angegebenen Darstellungsweisen genügen in den meisten Fällen, um Harnstoff aus Harn selbst oder anderen Flüssigkeiten, in denen derselbe nicht blos in Spuren sich findet, zu gewinnen, insbesondere ist die zweite angegebene Methode in §. 95. (Fällung mit Salpetersäure) wohl geeignet. Trennung von den meisten übrigen Kör-

pern zu erreichen. Ist der Harn oder die zu untersuchende Flüssigkeit eiweisshaltig, so extrahirt man den eingeengten Flüssigkeitsrückstand zunächst mit Alkohol, filtrirt, verdunstet den Alkohol, fällt mit Salpetersäure im Ueberschusse, lässt einige Stunden kalt stehen, filtrirt, presst die Krystallmassen aus und zerlegt sie durch kohlensauren Baryt, sowie es oben §. 95. angegeben ist.

Vermuthet man in einer Flüssigkeit nur wenig Harnstoff, so scheint es am zweckmässigsten, dieselbe kalt mit dem drei- bis vierfachen Volumen Weingeist zu mischen und einige Stunden kalt stehen zu lassen, dann zu filtriren, das Filtrat bei mässiger Hitze auf dem Wasserbade zu verdunsten, den Rückstand mit absolutem Alkohol und etwas Aether auszuziehen, die abfiltrirte Flüssigkeit zu verdunsten und den Rückstand mit reiner concentrirter Salpetersäure zu versetzen. Der gefällte salpetersaure Harnstoff, welcher meist noch mit Fetten verunreinigt ist, wird nun auf ein kleines Filter gebracht, mit einer Mischung von Alkohol und Aether gewaschen, dann in möglichst wenig warmem Wasser gelöst und die Lösung in einer Glasschale im Trockenapparate über Schwefelsäure zur Krystallisation verdunsten lassen.

Um sich näher zu überzeugen, dass der nach der einen oder andern obiger Methoden erhaltene Körper salpetersaurer Harnstoff sei, untersucht man die Krystalle mikroskopisch (vergl. §. 96. salpetersaurer Harnstoff), löst dann 2) einen Theil der Krystalle in Wasser und versetzt mit salpetersaurem Quecksilberoxyd in Lösung, so lange ein Niederschlag entsteht, filtrirt und wäscht etwas mit Wasser aus, zertheilt den Niederschlag in Wasser, leitet Schwefelwasserstoff zur völligen Ausfällung des Quecksilbers hindurch, filtrirt und verdunstet bei mässiger Wärme zur Krystallisation; es wird der salpetersaure Harnstoff wieder erhalten. 3) Man löst einen Theil der Krystalle in wenig Wasser, fügt einige Tropfen Quecksilber, dann Ueberschuss von concentrirter Salpetersäure hinzu und erwärmt, es werden sich, wenn Harnstoff zugegen ist, nicht Stickoxyd oder vielmehr rothe Dämpfe von Untersalpetersäure, sondern eine farblose Gasentwickelung von Stickstoff und Kohlensäure zeigen unter lebhaftem Aufschäumen, bis der ganze Harnstoff zerlegt ist. 4) In etwas verdünnter Kalilauge gelöst und mit einer concentrirten Lösung von unterchlorigsaurem Natron versetzt giebt der Harnstoff oder der salpetersaure Harnstoff Entwickelung von Stickstoff und Kohlensäure.

Aus dem salpetersauren Harnstoff erhält man den freien Harnstoff am Einfachsten durch Zertheilung des ersteren in wenig Wasser, Eintragen von kohlensaurem Baryt, so lange Aufbrausen entsteht, Abdampfen zur Trockne auf dem Wasserbade, Ausziehen des Rückstandes mit abso-

lutem Alkohol und Verdunsten des filtrirten Auszugs zum Syrup. Beim Erkalten krystallisirt der reine Harnstoff aus.

G. MEISSNER wandte mit gutem Resultate folgende Methode zur Aufsuchung von Harnstoff in der Leber an, eine Methode, die auch zum Nachweis desselben in anderen Flüssigkeiten mit Vortheil benutzt werden kann und die in vielen Beziehungen mit einer früher von PICARD angegebenen Methode übereinstimmt: Die zerkleinerte Leber wird zwei Mal mit warmem Wasser extrahirt, die Flüssigkeit colirt und der Rückstand ausgepresst. Unter Zusatz einer kleinen Menge verdünnter Schwefelsäure wird die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, um die Eiweissstoffe zu coaguliren, filtrirt, mit Barytwasser gefällt, so lange ein Niederschlag entsteht, nach dem Filtriren mit verdünnter Schwefelsäure bis zur fast neutralen Reaction versetzt, einige Stunden stehen gelassen, dann genau neutralisirt, erwärmt, filtrirt und auf ein kleines Volumen abgedampft. Die Flüssigkeit wird jetzt mit absolutem Alkohol ausgefällt, der filtrirte Alkoholauszug zum Syrup abgedampft, dieser in Wasser gelöst und mit der für die Harnstofftitrirung gebräulichen Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzt, so lange Niederschlag entsteht. Da die Lösung sauer ist, wird nicht der Harnstoff, wohl aber mancher andere organische Körper ausgefällt. Wenn die Flüssigkeit auch beim Stehen klar bleibt, wird abfiltrirt und das Filtrat mit kohlensaurem Natron neutralisirt, dann durch weiteres Hinzufügen von salpetersaurem Quecksilberoxyd der Harnstoff ausgefällt. Der dann abfiltrirte Niederschlag wird in Wasser zertheilt, durch Schwefelwasserstoff, das Quecksilber ausgefällt, bei mässiger Wärme die abfiltrirte Flüssigkeit stark eingeengt und nach möglichstem Erkalten durch concentrirte Salpetersäure der salpetersaure Harnstoff gefällt.

### Taurin $C_2H_7NSO_3$.

98. Das Taurin früher nur als Zersetzungsprodukt der Taurocholsäure in der Galle bekannt, ist jetzt bei verschiedenen besonders kaltblütigen Thieren in der Muskelflüssigkeit und in dem Safte der Lunge gefunden. Auch künstlich ist es auf verschiedenen Wegen dargestellt.

Aus der Rindsgalle erhält man es am reichlichsten durch Kochen der Galle mit verdünnter Salzsäure mehrere Stunden lang, Abfiltriren der wässrigen Flüssigkeit von den harzartig ausgeschiedenen Gallensäuren, Eindampfen zur Trockne, Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol zur Entfernung des salzsauren Glycocoll, Auflösen des Rückstandes in Wasser und Krystallisirenlassen. Man reinigt es durch Auflösungen in Weingeist, Fällen mit essigsaurem Bleioxyd, Einleiten

von Schwefelwasserstoff in die filtrirte Flüssigkeit, Abdampfen der Flüssigkeit nach Entfernung des Schwefelbleis, Extraction des Rückstandes mit absolutem Alkohol und Umkrystallisiren des ungelöst bleibenden Taurin aus wenig Wasser.

Künstlich erhält man das Taurin durch Erhitzen von isäthionsaurem Ammoniak auf 220° oder durch Einwirkung von Ammoniak auf chloräthylschweflige Säure.

Das Taurin kann nach den Darstellungs- und Zerlegungsweisen als das Amid der Isäthionsäure betrachtet werden, krystallisirt in farblosen, oft sehr grossen, lebhaft glänzenden vier- oder meist sechsseitigen Prismen und vierseitigen Pyramiden an beiden Enden der Prismen. Es löst sich in 15 bis 16 Theilen kaltem, viel leichter in heissem Wasser, ist unlöslich in absolutem Alkohol oder Aether, wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Weingeist. Seine Lösungen reagiren neutral. In Alkalilauge ist es löslicher als in reinem Wasser. Beim Erhitzen zersetzt es sich nicht unter 240°, kann mit schwacher Alkalilauge oder Säure, selbst concentrirter Salzsäure, ohne Zersetzung gekocht werden. Durch Einwirkung von Untersalpetersäure wird es zu Isäthionsäure, Stickstoff und Wasser oxydirt, durch Kochen mit starker Kalilauge liefert es Essigsäure und schweflige Säure, keinen Schwefelwasserstoff. Durch Metallsalze wird es aus seinen Lösungen nicht gefällt, ebenso wenig durch Molybdänphosphorsäure.

Eine Trennung des Taurin von anderen Körpern sowie sein Nachweis sind trotz des Mangels eigentlicher charakteristischer Reactionen wegen der Nichtfällbarkeit dieses Stoffes durch Metallsalze, wegen seiner Schwerzersetzlichkeit und wegen des reichen Gehaltes an Schwefel meist nicht schwierig. Den Schwefelgehalt weist man durch Schmelzen mit Soda und salpetersaurem Natron u. s. w. (vergl. §. 60.) nach.

Das Nähere über Trennung und Nachweis des Taurin in Gewebsflüssigkeiten wird unten bei Abhandlung der Untersuchung letzterer erörtert werden.

### Sinkalin, Cholin, Neurin $(CH_3)_3 NC_2H_4 (HO)_2$.

99. Das Neurin wurde zuerst von Strecker*) bei der Untersuchung der Schweinegalle, später auch in der Ochsengalle gefunden, Liebreich**) erkannte es später als Zersetzungsprodukt des phosphor-

*) Strecker Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 123. p. 353. 1862, Bd. 148. p. 76. 1868.

**) Liebreich ebendas. Bd. 134. p. 29.

haltigen Körpers der Nervensubstanz, DIAKONOW*) wies die Entstehung des Neurin bei Zersetzung des Lecithin nach. DYBOWSKI erwies die Identität von Cholin und Neurin. Weder im freien Zustande noch in anderer Verbindung als im Lecithin ist Neurin bis jetzt im Thierkörper mit Sicherheit nachgewiesen. CLAUS und KEESÉ zeigten die Uebereinstimmung von Neurin und Sinkalin in ihren Platin- und Goldchlorid-Verbindungen.

Künstlich dargestellt ist es von WURTZ**) zunächst durch Einwirkung von salzsaurem Glycol auf Trimethylamin und dann durch Einwirkung von Aethylenoxyd und Wasser auf Trimethylamin. Nach dieser Entstehung, ferner nach den von BAEYER angestellten Untersuchungen, endlich nach seiner Zersetzung beim Erhitzen in Trimethylamin und Glycol kann es nicht zweifelhaft sein, dass das Neurin als Trimethyloxäthyl-Ammoniumhydrat anzusehen ist.

Man erhält das Neurin am einfachsten aus Eidotter, nach dem Verfahren von DIAKONOW, indem man die breiige Dottermasse mit Aether durch Zusammenschütteln extrahirt, den Rückstand noch mit warmem Weingeist auszieht, Aether und Weingeist nach dem Abschütten abdestillirt und den Rückstand mit Barytwasser etwa 1 Stunde lang im Sieden erhält. Man fällt dann durch Einleiten von Kohlensäure den Baryt, filtrirt, dampft auf dem Wasserbade zuletzt bei mässiger Wärme zum Syrup ein, extrahirt den Rückstand mit bestem absoluten Alkohol und fällt das Filtrat mit Platinchlorid. Das Platindoppelsalz des Neurin ist in absolutem Alkohol unlöslich und fällt als feiner hellgelber Niederschlag aus. Nach Abfiltriren löst man das Doppelsalz in Wasser entfernt durch anhaltenden Strom von Schwefelwasserstoff das Platin, dampft das Filtrat zum Syrup ein und erhält beim Trocknen mit der Luftpumpe über Schwefelsäure salzsaures Neurin krystallisirt, ebenso durch Lösen in absolutem Alkohol und Aufgiessen einer Schicht Aether. Aus der salzsauren Verbindung erhält man das Neurin durch Behandlung mit frisch gefälltem Silberoxyd. Das Neurin ist eine farblose syrupöse Substanz, die stark alkalische Reaction besitzt, mit Säuren neutral reagirende meist sehr zerfliessliche Salze bildet. Beim Erhitzen zersetzt sich Neurin, schon beim Erhitzen der concentrirten wässrigen Lösung, indem Glycol zurückbleibt und neben Trimethylamin auch Aethylenoxyd überdestillirt; im Destillate regenerirt sich daher etwas

*) DIAKONOW Tübinger med. chem. Unters. Heft 2. 1867, Heft 3. 1868. Centralbl. f. d. med. Wiss. 1868. No. 1, 7. u. 28.

**) WURTZ Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl.-Bd. 6. p. 116. p. 197. BAEYER Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 140. p. 306.

Neurin (WURTZ). Besonders charakteristisch sind die Platin- und Gold-Doppelsalze. Das salzsaure Neurinplatinchlorid ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol oder Aether, aus der concentrirten wässrigen Lösung scheiden sich beim Stehen über Schwefelsäure prachtvolle grosse klinorhombische, orangerothe Prismen oder Tafeln (meist sechsseitige Tafeln) aus von der Zusammensetzung $C_5H_{15}NOCl$, $PtCl_2$. Das Gold-Doppelsalz bildet kleine gelbe, in Alkohol oder Aether unlösliche Krystalle von der Zusammensetzung $C_5H_{15}NOCl$, $AuCl_3$.

Wird salzsaures Neurin mit rothem Phosphor und überschüssiger concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 140° erhitzt, so geht es unter Austritt von Wasser und Chlorwasserstoff in Trimethyljodäthyl-Ammoniumjodid $N(CH_3)_3\ C_2H_4J$, J über, welches aus heisser wässriger Lösung beim Erkalten sich in schönen Krystallen abscheidet und beim Kochen mit Wasser und Silberoxyd in Trimethylvinyl-Ammoniumhydrat $N(CH_3)_3\ C_2H_3$, HO sich umwandelt.

Das Auftreten von Trimethylamin in den Destillationsprodukten des Harns, Blutes, des Leberthrans, der Häringslake, besonders nach Zusatz von Kalkmilch, welches DESSAIGNES*), HOFFMANN**), WINCKLER***) beobachtet haben, könnte sehr wohl durch Zersetzung des Neurin resp. des Lecithin verursacht sein.

Ausser durch Platinchlorid, Goldchlorid in alkoholischer Lösung wird das Neurin noch durch Phosphormolybdänsäure sowie durch Phosphorwolframsäure in salpetersaurer Lösung gefällt.

Ein allgemein anwendbarer Gang zur Aufsuchung und zum Nachweis des Neurin würde sich noch kaum aufstellen lassen. Starkes Concentriren der die freie Base enthaltenden Lösung müsste in allen Fällen vermieden werden, Flüssigkeiten bei ihrer Untersuchung auf Neurin also bei saurer Reaction eingedampft, mit Alkohol gefällt und ausgezogen und schliesslich die Lösung in absolutem Alkohol mit Platinchlorid gefällt werden. Die Löslichkeit des Platin-Doppelsalzes in Wasser, Unlöslichkeit in Alkohol oder Aether, lässt es dann von Kalium- und Ammonium-Platinchlorid ebenso wie von Lecithin ziemlich gut trennen. Das gereinigte aus Wasser umkrystallisirte Neurin-Platinchlorid giebt beim Glühen 31,87 pCt. Platin. Die Krystallformen dieses Platin und des Gold-Doppelsalzes und das Verhalten der freien Base beim Erhitzen geben weitere Anhaltspunkte zum Nachweis.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 100. p. 218. u. Journ. d. pharm. Ser. 3. Bd. 32. p. 43.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 83. p. 116.

***) N. Repertor. d. Pharm. Bd. 1. p. 116.

### Oxyneurin $(CH_3)_3$ $NC_2HO$, HO.

Liebreich*) hält nicht Sinkalin oder Cholin, welche er auch als Bilineurin bezeichnet, für das directe Spaltungsprodukt aus der Gehirnsubstanz (Protagon vergl. folg. Paragraphen), sondern für ein secundäres Umwandlungsprodukt aus der Vinylbase $(CH_3)_3$ $NC_2H_3$, HO, der er allein den Namen Neurin erhalten wissen will. Das Goldchlorid-Doppelsalz dieser Base sei beständig, das in fünfseitigen gelben Tafeln krystallisirende Platin-Doppelsalz derselben geht aber leicht beim Stehen und Umkrystallisiren in Cholin über. Im Harne fand Liebreich in geringer Menge eine Base, welche er als Oxydationsprodukt des Neurin auffasst, Oxyneurin nennt und sowohl durch gemässigte Oxydation des Cholin als auch durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Trimethylamin dargestellt hat. Dies Oxyneurin bildet in Wasser oder Alkohol lösliche Krystalle, das salzsaure Salz desselben grosse, nicht hygroskopische durchsichtige Krystalle. Die Gold-, Platin-, Zinkchlorid-Doppelsalze sind von Liebreich untersucht.

### Lecithin $C_{44}H_{90}NPO_9$.

100. Lecithin findet sich in fast allen bisher darauf untersuchten thierischen und pflanzlichen Zellenflüssigkeiten und ebenso in fast allen thierischen Flüssigkeiten, wie Blut, Transsudate, Galle, Eiflüssigkeiten, besonders reichlich ist es im Gehirn, Nerven, Eidotter, Sperma, Eiter, Blut, electrischen Organen der Rochen gefunden.

Krystallisirt ist das Lecithin zuerst vom Verf.**) aus Eidotter und aus Caviar dargestellt und von Diakonow***) als eine Verbindung des Neurin mit Distearylglycerinphosphorsäure $C_3H_5O_3$ $(C_{18}H_{35}O)_2$ $PO_3H$, N $(CH_3)_3$ $C_2H_4$ (HO) erkannt.

Aus Eidotter erhält man Lecithin zwar mit grossem Verluste, aber ziemlich rein nach folgendem Verfahren: Die vom Eiweiss getrennten Dotter werden mit Portionen Aether geschüttelt und die Aetherlösung abgegossen, so lange der Aether noch deutlich gelbe Farbe annimmt. Der Rückstand wird mit Wasser in grossem Ueberschuss gefällt, schnell auf dem Filter gewaschen, ausgepresst und mit Alkohol bei 50—60° auf dem Wasserbade extrahirt, und so schnell als möglich bei dieser Temperatur zum zähen Syrup verdunstet. Dieser letztere wird dann in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung einer Kälte von —5 bis —20° 12 bis 24 Stunden lang im bedeckten Glase ausgesetzt. Der Niederschlag, der sich meist in runden Körnchen, seltener in feinen Krystallblättchen ausscheidet, wird in der Kälte abfiltrirt, schnell ausgepresst und über Schwefelsäure mit der Luftpumpe getrocknet. Das so erhaltene Lecithin ist eine knetbare, aber bröckelige farblose nicht deutlich krystallinische Masse, die in Alkohol leicht, besonders reichlich

*) O. Liebreich Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. II. S. 12. u. S. 167.

**) Hoppe-Seyler Med. chem. Untersuchungen Tübingen Heft 2. 1867.

***) Vergl. die im vorigen Paragraphen citirten Arbeiten Diakonow's.

in heissem Alkohol, weniger aber immer noch reichlich in Aether löslich ist; auch Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, fette Oele lösen es auf. In Wasser quillt Lecithin zur kleisterartigen Masse, die unter dem Mikroskope schleimig-ölige Fäden und Tropfen (Myelinformen) bildet; sowohl diese gequollene Masse als auch die alkoholische concentrirte Lösung bräunt sich beim Erwärmen über 70°. Beim Stehen der Lösung oder der gequollenen Masse tritt bald Zersetzung ein, indem sich saure Reaction einstellt. Säuren sowie Alkalien spalten das Lecithin sehr leicht, beim Kochen mit Barytwasser entstehen schnell neben einander Neurin und Glycerinphosphorsäure, welche in der wässrigen Lösung bleiben, die letztere an Baryt gebunden, und stearinsaurer Baryt, der sich ausscheidet. Schüttelt man dagegen eine ätherische Lösung von Lecithin mit verdünnter Schwefelsäure, so nimmt diese das Neurin auf, während Distearylglycerinphosphorsäure im Aether gelöst bleibt. Durch Abgiessen der ätherischen Lösung, Fällung der Schwefelsäure durch Barytwasser, des Barytüberschusses durch Kohlensäure, Abdampfen des Filtrats kann das Neurin erhalten werden.

Strecker*) hat salzsaures Lecithin und die Platinchlorid-Doppelverbindung desselben dargestellt, indem er Eidotter mit einer Mischung von Aether und Alkohol behandelte, die wenig Fett löste, einen Theil des Aethers durch Abdestilliren entfernte, dann kalt mit salzsäurehaltigem Platinchlorid fällte. Der weissliche flockige Niederschlag wurde zur Reinigung mehrmals in Aether gelöst und mit Alkohol gefällt, das Platin in der ätherischen Lösung schliesslich durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und das Filtrat bei mässiger Wärme verdunstet. Diese Darstellung liefert keine ganz reine Substanz, da einerseits mehre Stoffe zusammen gefällt werden und das Lecithin gegen Säuren sehr empfindlich ist.

Nach den Untersuchungen Diakonow's und Strecker's scheinen mehre Lecithine im Eidotter vorzukommen. Wird das nach des Verf. und Diakonow's Darstellungsmethode erhaltene Lecithin abfiltrirt, so ergiebt die Mutterlauge bei entsprechendem Gehalte an Glycerinphosphorsäure einen nicht unbedeutenden Gehalt an Oelsäure. Strecker erhielt aus dem Platinchlorid-Niederschlag neben wenig Stearinsäure viel Palmitin- und Oelsäure. Die beiden von Phosphorsäure nicht gesättigten Affinitäten des Glycerin können also im Lecithin von Stearin-, Palmitin- oder Oelsäure, vielleicht auch von einigen anderen Säuren eingenommen sein und überhaupt zeigt das Lecithin nach der

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 148. S. 77. 1868.

einen Seite hin die Constitution eines Fettes, nach der andern die eines Salzes (oder nach STRECKER die einer Base, vergl. a. a. O.).

Die Trennung des Lecithin von anderen Stoffen ist schwierig auszuführen, da es nicht allein leicht zerfällt, sondern auch die Lösungsverhältnisse anderer Stoffe verändert und z. B. Eiweissstoffe, Kalkverbindungen in ätherische, Inosit und andere Körper in alkoholische Lösung hinüberzieht und selbst in fast alle Niederschläge anderer Stoffe mit hineingerissen wird. Es ist deshalb auch schwer zu entscheiden, in wie weit es mit anderen Körpern in Verbindung oder neben ihnen in einer Lösung oder einem Niederschlag sich befindet.*)

Der Nachweis und die Trennung von anderen Körpern wird wohl am Besten nach folgender Methode auszuführen sein: Die Flüssigkeiten werden mit Alkohol gefällt, der Rückstand mit warmem Alkohol extrahirt, die Alkoholauszüge bei mässiger Wärme verdunstet; dabei ist auf möglichst neutrale Reaction zu achten, nöthigenfalls durch Essigsäure oder Sodalösung während des Eindampfens zu neutralisiren. Der Verdampfungsrückstand wird mit einer Mischung von absolutem Alkohol und Aether extrahirt, das Filtrat durch Abdestilliren vom Aether befreit, die alkoholische Lösung nach dem Erkalten entweder mit salzsäurehaltigem Platinchlorid gefällt oder auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit mehren Portionen Aether ausgezogen. Der filtrirte Aetherauszug kann neben Spuren vieler anderer Stoffe ausser Lecithin hauptsächlich Fette und Cholesterin enthalten. Destillirt man den Aether ab und behandelt eine Probe des Rückstandes auf dem Objectträger mit etwas Wasser, so zeigen sich bei mikroskopischer Untersuchung die ölig-schleimigen Tropfen, Fäden und Figuren, wie sie vom Nervenmark bekannt sind. Zum weiteren Nachweis wird die Masse mit Barytwasser etwa 1 Stunde im Sieden erhalten, dann Kohlensäure zur völligen Ausfällung des Baryt eingeleitet, filtrirt und im Filtrate nach §. 99. das Neurin aufgesucht, sowie die Glycerinphosphorsäure; die Unlöslichkeit des glycerinphosphorsauren Baryt in Alkohol dient zur Trennung vom Neurin. Die abfiltrirten Barytseifen, welche fast stets mit Cholesterin gemengt sind, werden in Wasser zertheilt, mit Salzsäure aus ihnen die fetten Säuren abgeschieden und nebst Cholesterin durch Schütteln mit Aether in diesen aufgenommen. Die abgegossene ätherische Lösung wird mit sehr verdünnter Natronlauge geschüttelt und nach Abheben der ätherischen Lösung diese nochmals mit Wasser

*) Das von LIEBREICH beschriebene (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 134. S. 29.), aus Gehirn dargestellte Protagon ist nach DIAKONOW's und des Verf. Ansicht ein solches Gemenge von Lecithin und Cerebrin.

geschüttelt. Nach dieser Behandlung befindet sich das Cholesterin ganz in der ätherischen Lösung, die Natronseifen der fetten Säuren in wässriger Lösung, aus der sie nach §§. 71., 72., 73. getrennt erhalten werden.

Der Nachweis des Lecithin fusst also, abgesehen von den Lösungsverhältnissen, im Wesentlichen auf dem Nachweise seiner Zersetzungsprodukte, seine quantitative Bestimmung auf der Bestimmung des Phosphorgehaltes des Alkohol- oder Aetherauszugs, welche das Lecithin enthalten. Phosphorsaure und glycerinphosphorsaure Salze sind in beiden unlöslich, aus der Bestimmung des Phosphorgehaltes dieser Extracte ist also ihr Lecithingehalt zu berechnen. Nach der oben gegebenen Formel enthält das Lecithin 8,798 pCt. $P_2O_5$.

## Glycocoll $C_2H_5NO_2$.

101. Das Glycocoll, auch Leimzucker oder Glycin genannt, ist noch nicht präformirt in thierischen und menschlichen Organismen gefunden, bildet sich aber bei Zersetzung der Hippursäure, Glycocholsäure, der Harnsäure, des Leims und der Substanz des Badeschwamms mit Säure oder Alkalien.

Man stellt Glycocoll am zweckmässigsten aus Hippursäure durch Kochen mit Salzsäure dar (vgl. §. 74. Darstellung der Benzoësäure). Nach Ausfällung der Benzoësäure dampft man die Flüssigkeit zur Trockne ein, löst den Rückstand in wenig Wasser, filtrirt etwa ungelöst bleibende Benzoësäure ab, kocht das Filtrat mit Bleioxydhydrat kurze Zeit, filtrirt, scheidet durch Schwefelwasserstoff das gelöste Blei ab, und dampft die klare filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation ein.

Das Glycocoll kann auch künstlich durch Einwirkung von Ammoniak auf Monochloressigsäure erhalten werden. Es bildet farblose oft grosse, harte Krystalle von rhomboëdrischer Form oder vierseitige Prismen, von süssem Geschmacke, bei 170° schmelzend und sich zersetzend. Sie lösen sich in 4,3 Theilen kalten Wasser, schwer in heissem Weingeist, sind unlöslich in kaltem Alkohol oder Aether; die Lösungen haben saure Reaction; das Glycocoll verbindet sich mit Metalloxyden und Säuren und krystallisirt aus Lösungen, die neutrale Alkalisalze enthalten, leicht mit diesen in Verbindung. Siedende Lösung von Glycocoll löst Kupferoxydhydrat zu einer blauen Flüssigkeit auf, welche concentrirt beim Erkalten dunkelblaue Nadeln von Glycocoll-Kupferoxyd ausscheidet. Diese Kupferverbindung ist in Alkohol unlöslich. Ebenso löst Glycocoll im Sieden der Lösung Silberoxyd. Mit überschüssiger Salzsäure abgedampft giebt es in Wasser oder Alkohol sehr leicht lösliche Krystalle von der Zusammensetzung $C_2H_5NO_2$, ClH. Kupferoxydul wird von Glycocoll-

lösung gelöst. Durch salpetrige Säure wird es in Glycolsäure, Stickstoff und Wasser zerlegt. Fermente scheinen ebenso wenig, als Kochen mit verdünnter Alkalilauge oder Säuren auf das Glycocoll einzuwirken. In der Hitze zersetzt sich Glycocoll zu Methylamin und Kohlensäure, besonders beim Erhitzen mit Aetzbaryt.

Die Leichtlöslichkeit des Glycocoll in Wasser, Unlöslichkeit in Alkohol und Aether sowie die grosse Löslichkeit der salzsauren Verbindung in Alkohol machen es bei nicht zu geringer Menge des Untersuchungsmaterials ziemlich leicht, das Glycocoll von den anderen Stoffen zu trennen, mit denen es in gemeinschaftlichen Lösungen gefunden wird. Die Krystallisation, der süsse Geschmack, das Verhalten der Lösung gegen Kupferoxydhydrat sind die hauptsächlichsten Anhaltspunkte zur Erkennung.

### Sarkosin oder Methylglycocoll $C_2H_4(CH_3)NO_2$.

Sarkosin ist noch nicht im thierischen Körper aufgefunden, es bildet sich aber leicht durch Kochen von Kreatin mit Barytwasser, künstlich wird es erhalten durch Einwirkung von Methylamin auf Monochloressigsäure. Es bildet farblose rhombische Säulen, ist in Wasser leicht löslich, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Erhitzen schmilzt es und sublimirt unzersetzt. Mit Säuren verbindet es sich ebenso wie Glycocoll, mit alkoholischer Lösung von Chlorzink giebt es in alkoholischer Lösung einen Niederschlag $(C_3H_7NO_2)_2\ ZnCl_2$, welcher in Wasser leicht, in Alkohol dagegen schwer löslich ist.

Mit Goldchlorid giebt Sarkosin ein in Alkohol oder heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Doppelsalz $C_3H_7NO_2$, HCl, $AuCl_3$, welcher aus der heissen wässrigen Lösung beim Erkalten sich in rhombischen Blättchen ausscheidet.

### Leucin $C_6H_{13}NO_2$.

102. Das Leucin ist ein constantes Fäulnissprodukt der Albumin- und Leimstoffe; es bildet sich aus diesen Körpern sowie aus Horn auch durch Behandlung mit Aetzalkalien oder Kochen mit Schwefelsäure. Als normaler Bestandtheil findet es sich reichlich in der Pancreasflüssigkeit, auch ist es in der Milz, Thymus, Thyreoïdea, den Speicheldrüsen, Leber, Nieren und Nebennieren, Gehirn und Lymphdrüsen enthalten. Im Schmutze auf der Haut (gefaulter Epidermis), verdickten Nägeln an den Zehen, in der Schaafwolle, Ichthyosisschuppen, Atherombälgen findet es sich neben Tyrosin und trägt durch seine fortdauernde Zersetzung wesentlich zum üblen Geruche unrein gehaltener Hautflächen (stinkende Fussschweisse) bei. Im Harne findet es sich nur in bestimmten Fällen von Lebererweichung, in diesen aber sehr reichlich. Im Eiter ist es oft gefunden. Bei Insecten, Spinnen und Krebsen ist sein Vorkommen constatirt. Es findet sich fast stets in Gesellschaft von Tyrosin.

Um das Leucin rein zu gewinnen, ist nur die synthetische Darstellung zu empfehlen. Man kocht dazu eine Mischung von Valeral-

dehyd, Blausäure und Salzsäure in einer Retorte, bis das ölig geschmolzene Valeraldehydammoniak verschwunden ist, dampft zur Trockne ab, kocht den Rückstand mit Wasser und Bleioxydhydrat, filtrirt, entfernt das Blei durch Schwefelwasserstoff, verdunstet das Filtrat im Wasserbade, löst den Rückstand in heissem schwachen Weingeist und lässt zur Krystallisation erkalten und verdunsten.

Aus Hornspähnen stellt man das Leucin durch 24stündiges Kochen von 2 Thl. Hornspähnen mit 5 Thl. Schwefelsäure, die mit 13 Thl. Wasser verdünnt ist, unter häufigem Ersatze des verdampfenden Wassers dar. Man filtrirt, nachdem man die noch heisse Flüssigkeit mit Kreide übersättigt hat, und dampft das Filtrat auf die Hälfte ein, fällt den gelösten Kalk mit Oxalsäure aus, filtrirt und dampft nun zur Krystallisation ab. Man reinigt es noch durch Kochen mit Bleioxydhydrat u. s. w., wie es in der ersten Darstellungsweise beschrieben ist.

Das Leucin bildet glänzende, weisse, ausserordentlich dünne und leichte Krystallblättchen, die sich mit Wasser nur sehr langsam benetzen. Es löst sich in etwa 27 Theilen kaltem, leichter in heissem Wasser, in 1040 Theilen kaltem und 800 Theilen siedendem Alkohol. Wenn das Leucin unrein ist, sowie man es aus thierischen Flüssigkeiten fast allein gewinnt, ist es viel leichter löslich in Wasser und insbesondere auch löslicher in Weingeist. Es krystallisirt aus diesen Lösungen in runden Kugeln und Knollen, die ziemlich schwach lichtbrechend sind und sich hierin von den sonst ähnlichen Abscheidungen harnsaurer Salze unterscheiden, da deren Contouren sehr dunkel und scharf erscheinen. Die Kugeln und Knollen des Leucin zeigen sich entweder ganz hyalin oder sie zeigen radiale Streifung oder bestehen deutlich aus radial gruppirten sehr dünnen Blättchen.

In Alkalien, auch Ammoniak, ebenso in verdünnten Säuren löst sich Leucin leicht auf. In concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure wird es auch ohne Zersetzung gelöst. Vorsichtig auf 170° erhitzt schmilzt es und sublimirt grösstentheils unzersetzt, beim schnellen Erhitzen über 170° zersetzt es sich unter Entwickelung von Kohlensäure, Ammoniak und Amylamin. Das Leucin verhält sich gegen Säuren, Basen und Salze dem Glycocoll völlig analog, löst Kupferoxydhydrat ohne es beim Kochen zu reduciren, und verbindet sich mit Säuren zu krystallisirbaren Verbindungen, durch salpetrige Säure wird es in Leucinsäure, Wasser und Stickstoff zerlegt, durch faulende Stoffe wird es in wässriger Lösung in Baldriansäure und Ammoniak unter Wasseraufnahme umgewandelt; dieselbe Verwandlung erleidet es, wenn man es in alkalischer Lösung stehen lässt oder mit Aetzkali zum Schmelzen erhitzt.

Um in Gewebsflüssigkeiten Leucin nachzuweisen, zerkleinert man die Organe am Besten mit der Fleischschneidemaschine, extrahirt sofort mit kaltem Wasser, colirt, presst den Rückstand in einer starken Presse aus, extrahirt nochmals mit Wasser, colirt und presst aus. Die colirten Flüssigkeiten werden durch Kochen, schwaches Ansäuern mit Essigsäure und Filtriren von Albuminstoffen befreit, dann mit Bleiessig gefällt, filtrirt, durch Schwefelwasserstoff das Blei entfernt und das Filtrat zur Trockne verdunstet, der Rückstand wird mit kochendem Alkohol extrahirt, filtrirt, das Filtrat zum Syrup verdunstet. Ist Leucin vorhanden, so krystallisirt es nach einem oder mehreren Tagen in Kugeln und Knollen aus*), in wohl ausgebildeten Krystallen erhält man es nicht, höchstens als glänzende Blättchen. Es ist bis jetzt keine allgemeine Methode bekannt, um es von einer grossen Anzahl anderer Stoffe, mit denen es zusammen in den Geweben vorkommt, zu trennen, es muss in dieser Beziehung daher auf die unten für die einzelnen Gewebe empfohlenen Vorschriften verwiesen werden, doch möchte es in den meisten Fällen zweckmässig sein, die abgeschiedene Masse in etwas Ammoniak zu lösen, mit essigsaurem Bleioxyd zu versetzen, so lange ein Niederschlag entsteht, zu filtriren, mit ein wenig Wasser den Niederschlag zu waschen, ihn dann in Wasser zu vertheilen, Schwefelwasserstoff durchzuleiten und nach Abfiltriren des Schwefelbleies die Flüssigkeit zur Krystallisation auf dem Wasserbade zu verdunsten.

Um sich zu vergewissern, dass die erhaltenen Kugeln, Knollen oder Blättchen aus Leucin bestehen, (diese Formen haben so wenig Charakteristisches, dass sie durchaus nicht als hinreichendes Kennzeichen des Leucin gelten können,) ist es zweckmässig, dieselben durch Auspressen zwischen Papier möglichst zu reinigen, aus kochendem Alkohol umzukrystallisiren und folgende Proben mit den wieder erhaltenen Körnern oder Blättchen vorzunehmen.

1) Scherer's Probe: Man verdampft eine kleine Portion derselben mit Salpetersäure vorsichtig auf Platinblech; bestand die Probe aus Leucin, so bleibt ein ungefärbter, fast unsichtbarer Rückstand, der mit einigen Tropfen Natronlauge erwärmt, je nach der Reinheit des Leucin sich weniger oder mehr gelb bis braun färbt und beim weiteren Concentriren durch Erhitzen über der Flamme sich bald zu einem ölartigen, auf dem Platinbleche ohne Adhäsion herumrollenden Tropfen zusammenzieht.

2) Eine Probe wird im trockenen Probirglase über der Flamme

*) Vergl. Frerichs und Staedeler Mueller's Archiv 1856. p. 37.

erhitzt. Besteht dieselbe aus Leucin, so schmilzt sie unter Entwickelung eines in öligen Tropfen sich abscheidenden Körpers und Geruch nach Amylamin.

3) Eine nicht zu kleine Probe löst man in wenig Bleizuckerlösung unter Erwärmen. Zur abgekühlten Lösung fügt man Aetzammoniak und erhält, wenn die Probe aus Leucin bestand, Abscheidung aus glänzenden Krystallblättchen, die aus Leucinbleioxyd bestehen.

Aus dieser Verbindung des Leucinbleioxydes kann man das Leucin in sehr reinem Zustande gewinnen, wenn man dieselbe abfiltrirt, einmal mit ein wenig Wasser wäscht, dann im Wasser zertheilt, Schwefelwasserstoff hindurchleitet, filtrirt und zur Krystallisation abdampft. Ist das Leucin rein dargestellt, so ist besonders seine Sublimation in wolligen Massen (wie Zinkoxyd) charakteristisch.

### Leucinsäurenitril $C_6H_{11}NO$.

Das Leucinsäurenitril oder Leucinimid genannt, wurde bei der Darstellung von Leucin aus faulenden Albuminstoffen von Bopp*) zuerst erhalten und durch Alkohol aus dem hauptsächlich aus Tyrosin bestehenden Rückstande ausgezogen. Später wurde es in reinem Zustande dargestellt. Es ist ein in voluminösen, farblosen, in Alkohol leicht löslichen, beim Erhitzen unzersetzt sublimirenden Nadeln krystallisirender Körper, der auch künstlich durch Einwirkung von wasserfreier Salzsäure auf Leucin erhalten ist. Bei der Darstellung aus Horn oder Albuminstoffen soll es erst beim häufigen Abdampfen der Lösungen des Leucin aus diesen gebildet werden.

Einen Körper von der Zusammensetzung $C_4H_9NO_2$ hat Theile bei Zersetzung von Vitellin mit Kalilauge erhalten; derselbe ist in Alkohol unlöslich und schwierig krystallisirbar.

### Butalanin $C_5H_{11}NO_2$.

Dieser dem Glycocoll und Leucin homologe Körper ist von Gorup-Besanez**) in der Milz und Pancreas des Rindes neben Leucin gefunden. Es ist wenig löslich in Wasser oder Alkohol, zum Theil unzersetzt sublimirbar, krystallisirt in glänzenden farblosen Prismen und ist noch wenig untersucht.

### Serin $C_3H_7NO_3$

wurde von Cramer***) neben Leucin und Tyrosin durch 24stündiges Kochen von Seidenleim mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Es bildet farblose monoklinoedrische Krystalle, die bei 10° in 32 Thln. Wasser, leichter in heissem Wasser löslich, in Alkohol oder Aether unlöslich sind. Wie Glycocoll verbindet sich auch Serin leicht mit Kupferoxyd oder Silberoxyd, giebt mit Säure schwierig krystalli-

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 49. p. 16.

**) Ebendas. Bd. 98. p. 15.

***) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 96. p. 76.

sirende, in ihren Lösungen sauer reagirende Salze und wird durch salpetrige Säure in Glycerinsäure $C_3H_6O_4$ verwandelt. Das Serin steht nach dieser letzten Umwandlung zur Glycerinsäure in demselben Verhältnisse, als Glycocoll zur Glycolsäure. Der Seidenleim lieferte neben etwa 5 pCt. Tyrosin 10 pCt. Serin.

## Tyrosin $C_9H_{11}NO_3$.

103. Man hat Tyrosin bis jetzt nur in Gesellschaft von Leucin gefunden in der Milz und Pancreas vom Rinde in sehr geringer Quantität. Reichlich findet es sich allein neben viel Leucin im Harne in gewissen Fällen von Lebererweichung, während in den gewöhnlichen Fällen der sog. acuten gelben Leberatrophie weder Leucin noch Tyrosin im Harne zu finden sind. Auch im Harne schwerer Typhen, Variola u. s. w. findet sich weder Leucin noch Tyrosin. In Hautschuppen von Pellagra, sowie in verdickten Nägeln und Fäulnissprodukten der Epidermis, wie sie sich bei schweissigen Füssen finden, ist Tyrosin und Leucin enthalten, ebenso in den Atheromcysten der Haut. In verschiedenen niederen Thieren ist es gefunden und tritt als constantes Produkt bei der Fäulniss von Eiweissstoffen auf, so besonders im alten Käse, auch in Körnchen auf Spirituspräparaten.

Man stellt das Tyrosin am Besten durch Kochen von Hornspähnen mit Schwefelsäure dar, so wie diese Behandlung bezüglich der Gewinnung des Leucin im vorigen Paragraphen beschrieben ist. Nachdem man mit Oxalsäure den Kalk ausgefällt und die filtrirte Flüssigkeit eingedampft hat, scheidet sich beim Erkalten und Stehen zunächst viel Tyrosin mit dem Leucin aus und kann durch seine viel geringere Löslichkeit in Wasser getrennt und aus der ammoniakalischen Lösung umkrystallisirt werden. In sehr bedeutenden Quantitäten gewinnt man es aus Norwegischem „gamle ost", wenn man denselben mit kochendem Wasser auslaugt, mit basisch essigsaures Bleioxyd fällt, so lange ein Niederschlag entseht, filtrirt, durch Schwefelwasserstoff das Blei in dem Filtrate fällt, zur Krystallisation eindampft, das Leucin mit schwachem Weingeist auszieht und den Rückstand aus ammoniakalischer Lösung krystallisiren lässt. Sehr reichlich ist von KUEHNE*) Tyrosin bei der Einwirkung von Pancreasinfus auf gekochtes Fibrin erhalten und nach diesem Verfahren gut zu gewinnen.

Das gereinigte Tyrosin bildet farblose, seidenglänzende, sehr feine mikroskopische Nadeln ohne Geschmack und ohne Geruch, die nicht sublimirbar sind, sondern beim Erhitzen unter Geruch nach verbrann-

*) W. KUEHNE VIRCHOW Arch. Bd. 39. p. 130.

tem Horne sich zersetzen. Es ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol oder Aether. In heissem Wasser löst es sich und krystallisirt nach dem Erkalten allmälig fast vollständig aus. In Ammoniak, Alkalilauge, auch in Lösungen kohlensaurer Alkalien, selbst in alkoholischen Alkalilösungen löst es sich leicht, ebenso in concentrirten oder verdünnten Mineralsäuren, schwer löslich ist es in Essigsäure. Wird Tyrosin in starker Salpetersäure gelöst, so scheidet sich aus dieser Lösung nach einiger Zeit ein gelbes Krystallpulver von salpetersaurem Nitrotyrosin ab, welches in Alkalien mit rother Farbe gelöst wird. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich Tyrosin vorübergehend schön roth, erwärmt man die Lösung (Bildung von Tyrosinschwefelsäure), sättigt dann mit kohlensaurem Kalk nach Verdünnen mit Wasser und versetzt die neutrale Lösung mit neutralem Eisenchlorid, so erhält man eine schön violette Färbung (Piria's Reaction auf Tyrosin). Mit kochender Salpetersäure behandelt liefert Tyrosin viel Oxalsäure. Versetzt man eine Lösung von Tyrosin mit einigen Tropfen von saurem salpetersauren Quecksilberoxyd und erhitzt zum Kochen, so färbt sich die Flüssigkeit bald rosenroth und allmälig bildet sich ein rother flockiger Niederschlag; an dieser Reaction (von Hoffmann) wird das Tyrosin noch erkannt, wenn auch der Gehalt der Lösung noch nicht ein Promille beträgt. Durch Bleisalze wird Tyrosin nicht gefällt.

Zur Aufsuchung des Tyrosin in Flüssigkeiten oder Geweben kommt derselbe Gang der Behandlung in Anwendung, welcher für das Leucin im vorigen Paragraphen beschrieben ist. Nachdem man, wie es dort vorgeschrieben ist, mit Bleiessig gefällt und durch Schwefelwassertoff das Blei entfernt, filtrirt und eingedampft hat, zieht man mit kochendem Alkohol das Leucin aus und behält im Rückstande das rohe Tyrosin, welches aus kochendem Wasser oder ammoniakalischer Lösung umkrystallisirt wird.

Zur Erkennung des Tyrosin dienen dann ausser dem charakteristischen Aussehen der Krystalle (besonders bei starker Vergrösserung) noch die folgenden Proben:

1) Hoffmann's Probe: Man übergiesst eine kleine Probe der Krystalle im Probirglase mit etwas Wasser, fügt einige Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd hinzu, erhitzt und erhält einige Zeit im Sieden. Ist Tyrosin vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit schön rosenroth und giebt später einen rothen Niederschlag.

2) Piria's Probe: Man übergiesst eine kleine Probe der Krystalle im Uhrglase mit ein Paar Tropfen concentrirter Schwefelsäure, erwärmt einige Zeit mässig, versetzt nach dem Erkalten die Lösung mit etwas

Wasser und trägt kohlensauren Kalk oder kohlensauren Baryt so lange ein, als Aufbrausen erfolgt, filtrirt, dampft nöthigenfalls bei mässiger Wärme auf ein kleines Volumen ab und versetzt dann mit ein Paar Tropfen neutraler Eisenchloridlösung. Ist Tyrosin vorhanden, so zeigt sich eine violette Färbung der Flüssigkeit.

3) SCHERER's Probe: Dampft man Tyrosin mit Salpetersäure vorsichtig auf Platinblech ab, so färbt sich die Masse schnell lebhaft pommeranzengelb und es bleibt nach dem Abdampfen ein glänzender. tief gelbgefärbter Rückstand, der mit ein Paar Tropfen Natronlauge benetzt, eine rothgelbe Flüssigkeit giebt, bei deren Verdunsten ein schwarzbrauner Rückstand bleibt. Diese Probe ist empfindlich und schnell ausführbar, kann aber leicht zu Verwechselung mit anderen Körpern Veranlassung geben.

### Sarkin $C_5H_4N_4O$.

104. Das Sarkin*), auch Hypoxanthin genannt, findet sich in geringen Quantitäten in dem Safte der Muskeln, Milz, Leber, im leukämischen Blute stets in Begleitung von Xanthin, ohne Xanthin in den Nebennieren. Da die Unterscheidung des Sarkin von Xanthin schwierig ist, so ist näher zu untersuchen, in wie weit ausser der Milz- und Fleischflüssigkeit sein Vorkommen sich constatiren lässt. Hinsichtlich der Darstellung siehe unten den Weg der Aufsuchung in den Flüssigkeiten der Organe.

Das Sarkin bildet farblose, mikroskopische, sehr feine Nadeln, löst sich in 300 Theilen kaltem, in 78 Theilen siedendem Wasser, fast gar nicht in Alkohol. Leicht löslich ist es in selbst verdünnten Alkalilaugen, Aetzammoniak und verdünnten Mineralsäuren. Auch in concentrirter Salpetersäure oder Schwefelsäure wird es leicht gelöst. Es verbindet sich mit Basen, Säuren und Salzen zu theilweise gut krystallisirenden Verbindungen. In verdünntem Barytwasser gelöst giebt das Sarkin bei Zusatz von concentrirter Barytlösung einen krystallinischen Niederschlag $C_5H_4N_4O$, 2BaHO. Durch salpetersaures Silberoxyd sowie durch essigsaures Kupferoxyd werden wässrige Sarkinlösungen gefällt. Der durch Silberlösung bewirkte Niederschlag $C_5H_4N_4O$, $NAgO_3$ ist in verdünnter Salpetersäure unlöslich, in heisser starker Salpetersäure wird er gelöst und fällt beim Erkalten in Krystallschuppen nieder. Kocht man den Niederschlag mit ammoniakalischer Lösung von salpetersaurem Silber-

*) STRECKER Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 108. p. 134.
SCHERER ebendas. Bd. 112. p. 263.

oxyd, so erhält man einen gelatinösen Niederschlag von $C_5H_4N_4O$, $Ag_2O$. Auch die Verbindungen des Sarkin mit Zinkoxyd, Quecksilberoxyd sind in Wasser unlöslich. Durch Fällung mit essigsaurem Kupferoxyd erhält man Sarkinkupferoxyd als graubraunen Niederschlag. Löst man Sarkin in wenig siedender concentrirter Salzsäure, so scheidet sich beim Erkalten salzsaures Sarkin in perlmutterglänzenden Tafeln ab, welche die Zusammensetzung $C_5H_4N_4O$, HCl besitzen. Löst man diese in heissem Wasser und fügt Platinchlorid hinzu, so erhält man beim Erkalten Krystalle eines Doppelsalzes $C_5H_4N_4O$, HCl, $PtCl_2$. Verdampft man eine Lösung von Sarkin in Salpetersäure vorsichtig zur Trockne, so bleibt ein farbloser Rückstand, der in Kalilauge ohne Färbung gelöst wird. Wenn man dagegen mit Salpetersäure stärker erhitzt, so erhält man beim Verdampfen einen gelben Rückstand, der durch Alkalilauge roth gefärbt wird.

Zur Darstellung sowie zum Nachweis von Sarkin folgt man am Besten der von NEUBAUER*) angegebenen Methode, welche unten §. 275. bezüglich der quantitativen Bestimmung von Bestandtheilen der Muskeln beschrieben ist.

### Xanthin $C_5H_4N_4O_2$.

105. Schon 1819 in einem Blasensteine vom Menschen gefunden, blieb das Xanthin, auch Xanthicoxyd genannt, da es sich nur äusserst selten in menschlichen Blasensteinen fand, sehr wenig untersucht. Jetzt kennt man es als constanten Bestandtheil des menschlichen Harns, sein Vorkommen in der Leber, in der Milz, im Pancreas, Thymus, Gehirn, auch im Muskelfleische von Säugethieren und Fischen ist jetzt unzweifelhaft, doch findet es sich stets nur in geringen Quantitäten. Künstlich ist es durch Einwirkung von Untersalpetersäure auf Guanin dargestellt.

Das Xanthin bildet im reinen Zustande ein farbloses Pulver, welches beim Reiben Wachsglanz annimmt. In Wasser ist es sehr wenig löslich. Nach ALMÉN*) löst sich 1 Theil Xanthin bei 16° in 14151 Theilen, bei 100° in 1300 bis 1500 Theilen Wasser. In Alkohol oder Aether ist es unlöslich. In Alkalilauge, auch in Ammoniak löst es sich leicht, beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung scheidet sich das Xanthin in Gruppen von Krystallblättchen aus. Auch in Säuren löst sich Xanthin, das salzsaure Xanthin bildet kleine Prismen, die sich mit Wasser zersetzen, auch das schwefelsaure Salz verliert Schwefelsäure

*) FRESENIUS Zeitschr. f. analyt. Chem. Jahrg. 6.

**) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 96. p. 98.

bei der Behandlung mit Wasser. Nach BENCE JONES ist das Xanthin in verdünnter Salzsäure ziemlich löslich, besonders beim Erwärmen. Die concentrirte Lösung von Xanthin in Ammoniak wird von ammoniakalischer Lösung von salpetersaurem Silber gefällt. Der gallertig flockige Niederschlag hat die Zusammensetzung $C_5H_4N_4O_2$, $Ag_2O$. In heisser Salpetersäure löst sich dieser Niederschlag und scheidet sich beim Erkalten, wenn die Lösung verdünnt ist, nur sehr langsam das salpetersaure Xanthinsilberoxyd $C_5H_4N_4O_2$, $AgNO_3$ aus. Die leichtere Löslichkeit dieser Verbindung in heisser Salpetersäure, langsame Ausscheidung beim Erkalten und die beim Auswaschen derselben mit Wasser eintretende Zersetzung unterscheiden das Xanthin vom Sarkin, dessen salpetersaure Silberverbindung sonst grosse Aehnlichkeit mit der des Xanthin zeigt.

Die ammoniakalische Lösung des Xanthin wird durch Chlorzink oder Chlorcalcium oder essigsaures Bleioxyd gefällt.

Die wässrige Lösung wird durch essigsaures Kupferoxyd erst beim Kochen in gelbgrünen Flocken gefällt, durch Quecksilberchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Mit Salpetersäure abgedampft giebt eine Probe Xanthin einen gelben Rückstand, der durch Natronlauge roth und dann beim Erhitzen purpurroth gefärbt wird.

Bringt man in einem Uhrglase in Natronlauge etwas Chlorkalk, rührt um und trägt eine Probe Xanthin ein, so bildet sich um die Körnchen desselben zuerst ein dunkelgrüner, bald sich braunfärbender Hof, der dann wieder verschwindet.

Zur Aufsuchung des Xanthin in Harnsteinen dienen hauptsächlich folgende Eigenschaften desselben: 1) Die Löslichkeit in Aetzammoniak. 2) Das Verhalten gegen Salpetersäure beim Abdampfen zur Trockne und beim nachherigen Zusatze von Alkalilauge. 3) Das Verhalten gegen Natronlauge und Chlorkalk. Zur Bestätigung dient das Verhalten gegen salpetersaures Silberoxyd in der salpetersauren sowie in der ammoniakalischen Lösung. Zur Trennung von Sarkin behandelt man entweder beide mit concentrirter Salzsäure und dann mit Wasser, das salzsaure Sarkin löst sich viel leichter in Wasser auf, ebenso das salzsaure Guanin als die Xanthinverbindung, oder man trennt Sarkin von Xanthin nach der Methode von NEUBAUER, vergl. §. 275. und §. 277.

Steine, welche Xanthin enthalten, scheinen stets fast allein aus diesem Stoffe gebildet zu sein.

Um aus thierischen Organen Xanthin zu erhalten, verfuhr STAEDELER wie folgt: Die zerhackten, mit Glaspulver zerriebenen Organe

wurden mit Weingeist zum dünnen Brei angerührt, erwärmt und ausgepresst. Der Rückstand wird hierauf einige Stunden lang mit Wasser von 50° digerirt, die abgepresste Flüssigkeit mit dem weingeistigen Auszuge vereinigt. Der Weingeist wird dann abdestillirt, das ausgeschiedene Albumin durch Filtration entfernt und das möglichst weit abgedampfte Filtrat erst mit Bleizuckerlösung, dann mit Bleiessig, endlich nach mehrstündigem Stehen mit essigsaurem Quecksilberoxyd gefällt. Der Bleiessig und Quecksilberniederschlag werden in Wasser zertheilt, durch Schwefelwasserstoff Blei und Quecksilber gefällt, filtrirt und die Filtrate eingedampft, Sarkin und Xanthin von einander durch Behandlung des Rückstandes mit etwas verdünnter Salzsäure getrennt, das Xanthin bleibt zurück.

Aus Harn wurde Xanthin von NEUBAUER*) auf folgendem Wege erhalten. Mindestens 100 bis 200 Pfund Harn werden am Besten im Wasserbade auf $^1/_6$ bis $^1/_8$ des ursprünglichen Volumens abgedampft, durch Barytwasser die Phosphorsäure abgeschieden, filtrit und zum Herauskrystallisiren der Salze weiter eingeengt. Die abgegossene Mutterlauge wird mit Wasser verdünnt, essigsaures Kupferoxyd hinzugefügt, zum Sieden erhitzt und einige Zeit dabei erhalten. Der schmutzig braune Niederschlag wird abfiltrirt und mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction im Waschwasser abgewaschen. Man löst dann den Niederschlag in warmer Salpetersäure und fällt mit salpetersaurem Silberoxyd das Xanthin, diesen Niederschlag löst man in kochender, verdünnter Salpetersäure, filtrirt etwas ungelöst bleibendes Chlorsilber ab; aus der Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten und Stehenlassen allmälig das salpetersaure Xanthin-Silberoxyd ab. Durch Digeriren in Ammoniak befreit man den dann abfiltrirten Niederschlag von Salpetersäure, zerlegt das Xanthin-Silberoxyd durch Schwefelwasserstoff, filtrirt kochend und dampft ein. Das Xanthin scheidet sich beim Erkalten der concentrirten Lösung in dunkelgefärbten Flocken ab, welche durch Thierkohle in der salpetersauren Lösung gereinigt werden sollen. Das salzsaure Xanthin soll dann durch Ammoniak zerlegt, zur Trockne abgedampft und der Salmiak durch Waschen mit kaltem Wasser entfernt werden. 600 Pfund Harn lieferten nur etwas über 1 grm. reines Xanthin**).

---

*) NEUBAUER und VOGEL Anleitung zur Analyse des Harns. 4. Aufl. S. 20.

**) E. DUERR und STROMEYER haben mit Quecksilberchlorid das Xanthin aus dem Harne abgeschieden und nach der Trennung vom Quecksilber durch Schwefelwasserstoff mit Bleioxyd endlich mit salpetersaurem Silber und Salpetersäure behandelt (Ann. d. Chem. u. Pharm. 134. p. 48.). Die Methode von NEUBAUER ist einfacher und zuverlässig.

Eine besondere Methode zur Gewinnung von Xanthin aus der Leber hat MEISSNER beschrieben, vergl. §. 277.

**Guanin $C_5H_5N_5O$.**

106. Schon vor längerer Zeit als hauptsächlicher Bestandtheil der Excremente von Spinnen bekannt ist das Guanin, welches im Peru-Guano in wechselnder aber nicht bedeutender Menge gefunden wird, neuerdings auch im Pancreas und der Leber von Menschen und Säugethieren aufgefunden. Auch in diesen Organen findet es sich nur in sehr geringer Menge. Häufig finden sich körnige Ablagerungen von Guanin in den Muskeln kranker Schweine, ebenso in ihren Gelenken und Bändern*). Guaninkalk fand VOIT**) als irisirende Krystalle in Fischschuppen und Schwimmblase.

Um aus dem Peru-Guano Guanin zu gewinnen, kocht man denselben mit verdünnter Kalkmilch aus, so lange die abfiltrirte Flüssigkeit gefärbt erscheint, kocht mit Sodalösung aus, so lange diese etwas aufnimmt; übersättigt man dann die filtrirte Flüssigkeit mit Essigsäure, so wird das Guanin mit etwas Harnsäure ausgefällt. Der entsandene Niederschlag wird mit verdünnter Salzsäure zum Kochen erhitzt, filtrirt und im Filtrate das Guanin durch Ammoniak gefällt.

Das Guanin bildet ein farbloses, amorphes, in Wasser, Alkohol, Aether, auch in Ammoniak unlösliches Pulver. In Aetzkali oder Natronlauge löst es sich leicht, ebenso in Mineralsäuren, auch in verdünnten. Es verbindet sich sowohl mit Basen als mit Säuren, kann von letzteren mit 1 oder 2 Aequivalenten Verbindungen eingehen und bildet als einfach salzsaures Salz eine Doppelverbindung mit Platinchlorid. Gegen salpetersaures Silberoxyd verhält es sich in der salpetersauren Lösung wie Xanthin und Sarkin, auch das salpetersaure Guanin-Silberoxyd ist in kalter Salpetersäure fast unlöslich, in kochender schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten in Krystallnadeln aus.

Durch Untersalpetersäure wird es in Xanthin umgewandelt, dabei bildet sich ein Nitrokörper, der durch Eisenvitriol gleichfalls in Xanthin übergeführt wird.

Durch Salzsäure und chlorsaures Kali wird es zu Kohlensäure, Parabansäure und eine starke in Wasser oder Alkohol leicht lösliche Base Guanidin $CH_5N_3$ zerlegt.

Wenn man Guanin mit rauchender Salpetersäure auf Platinblech

*) VIRCHOW Arch. Bd. 35. p. 358. u. Bd. 36. p. 147.

**) Zeitschr. f. wiss. Zoolog. Bd. 15. 4. Heft 1865.

abdampft, erhält man einen glänzenden gelben Rückstand, der durch Natron roth gefärbt wird und beim Erhitzen purpurrothe Färbung annimmt.

Um Guanin in Organen aufzusuchen, kann man das Verfahren von SCHERER*) befolgen, welches zur Entdeckung des Guanin im Pancreas führte. Die zerkleinerten Organe wurden in kochendes Wasser eingetragen, 5 Minuten im Sieden erhalten, dann colirt, der Rückstand nochmals mit heissem Wasser extrahirt und ausgepresst. Das gewonnene klare Filtrat wurde mit Barytwasser gefällt, filtrirt und die Flüssigkeit unter Zusatz von essigsaurem Kupferoxyd im Wasserbade eingedampft. Der Kupferniederschlag wurde abfiltrirt und gut ausgewaschen, dann in viel Wasser und Salzsäure kochend gelöst, noch warm mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach Entfernung des gefällten Schwefelkupfers durch Filtration wurde die Flüssigkeit eingedampft, hierbei schieden sich erst stark gefärbte krystallinische Krusten und Rinden ab, denen sich später nadelförmige Krystalle, ähnlich dem salzsauren Sarkin, beimengten. Diese Krystalle wurden durch Lösen in verdünnter Salzsäure, Entfärben durch Thierkohle, Abdampfen zur Krystallisation gereinigt.

Dampft man die Lösung der Krystalle mit überschüssigem Ammoniak zur Trockne ab und zieht mit Wasser aus, so bleibt das Guanin zurück.

Da das Guanin in Wasser unlöslich ist, in verdünnter Salzsäure aber nicht schwer gelöst wird, so ist es von Sarkin und Xanthin auf diese Weise zu trennen, wenn es mit denselben zusammen auftreten sollte.

## Harnsäure $C_5H_4N_4O_3$.

107. Die Harnsäure ist besonders reichlich im Harne der Vögel, beschuppten Amphibien und der Insecten enthalten, in geringer Menge im Harne des Menschen und der meisten Säugethiere. Die Blasen- und Nierensteine bestehen oft fast ganz aus Harnsäure und harnsauren Salzen. In dem normalen Blute ist Harnsäure bei Hühnern von MEISSNER in Spuren nachgewiesen, sie findet sich im Blute reichlich nach Unterbindung der Ureteren bei Vögeln und Schlangen, auch sind die Lymphgefässe dann damit überfüllt und sie findet sich dann in jedem Organe. Bei Arthritis und Leukämie ist sie beim Menschen im Blute und Transsudaten nachgewiesen und bildet bei ersterer oft Ablagerungen in den Gelenken und am Periost der Knochen. Auch in Ascitesflüssigkeit bei Carcinom der Bauchhöhle wurde sie gefunden. In der Leber, Milz,

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 112. p. 276.

den Lungen, Pancreas und Gehirn finden sich geringe Mengen davon beim Menschen und Rinde normal. Bender fand Harnsäure im Gesichte, auf dem Magen und der Leber einer längere Zeit begraben gewesenen Leiche.

Man gewinnt die Harnsäure am Reichlichsten aus Guano, am Reinsten aus Schlangenexcrementen. Die letzteren werden in verdünnter Natronlauge gelöst, filtrirt und das Filtrat mit Kohlensäure gesättigt. Das ausgeschiedene harnsaure Natron wird mit verdünnter Salzsäure gekocht, erkalten lassen, die ausgeschiedene Harnsäure abfiltrirt und mit Wasser gut gewaschen. Rochleder empfiehlt sie zu reinigen durch Zertheilen in Wasser, Eintragen von Natriumamalgam, bis die Harnsäure gelöst ist, abzufiltriren und mit Salzsäure zu fällen.

Die Harnsäure bildet ein krystallinisches farbloses Pulver, wenn sie völlig rein ist; sie fällt jedoch aus allen durch Harnfarbstoff gefärbten Flüssigkeiten oder aus dem Extracte des Guano stets gelbroth bis braun gefärbt nieder, krystallisirt im unreinen Zustande besser als nach völliger Reinigung und wird durch Kohle etc. sehr schwer entfärbt. Die Krystalle sind fast stets mikroskopische und zwar bilden sich durch Zusatz geringer Mengen Säure zur verdünnten Lösung z. B. Harn von Menschen, ebenso bei der sauren Gährung des Harns rhombische Tafeln oder Säulen oft mehre in einander verwachsen, deren stumpfe Winkel meist stark abgerundet sind. Zuweilen zeigen sich spitzwetzsteinförmige unvollkommene Krystalle. Ist schnell durch viel starke Säure die Harnsäure abgeschieden, so stellt sie vierseitige gestreifte oft treppenartig an einander gereihte Prismen mit ziemlich vertical zu den Prismenflächen aufgesetzter Endfläche dar. Diese Krystalle sind wasserfrei, sie lösen sich in 14000 Thl. kaltem oder 1800 Thl. kochendem Wasser, gar nicht in Alkohol oder Aether. Die Harnsäure ist geschmack- und geruchlos, nicht flüchtig beim Erhitzen. Für sich erhitzt zersetzt sie sich unter Bildung von Harnstoff, Cyansäure, kohlensaurem Ammoniak, Blausäure, und es bleibt Kohle zurück. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt liefert sie Ammoniak und Kohlensäure. Von heisser Salpetersäure wird sie unter Aufbrausen gelöst und zersetzt, mit verdünnter Salpetersäure abgedampft giebt sie beim Trocknen des Rückstandes einen rothen Körper, welcher durch eine Spur Aetzammoniak schön purpurroth, durch Kali- oder Natronlauge prächtig violettblau gefärbt wird (purpursaures Ammoniak oder Murexid und purpursaures Kali oder Natron). Kalte sehr starke Salpetersäure mit Harnsäure allmälig gesättigt stehen gelassen giebt eine Krystallisation von Alloxan, verdünnte Salpetersäure bildet Alloxantin. Trägt man in ein kochendes Gemenge von

1 Thl. Harnsäure und 2 Thl. Wasser Bleihyperoxyd so lange ein, als es sich entfärbt, so hat sich die Harnsäure in Oxalsäure, Harnstoff und Allantoïn zerlegt. Dieselbe Zersetzung erhält man durch Einwirkung von Ferridcyankalium auf alkalische Lösung von Harnsäure. Mit kaltgesättigter Jodwasserstoffsäure oder Salzsäure auf 170° erhitzt zerfällt sie zu Glycocoll, Ammoniak und Kohlensäure.

Die Harnsäure löst sich nicht in Aetzammoniak, aber leicht in Kalioder Natronlauge. Sie löst sich ferner in wässrigen Lösungen neutraler borsaurer, phosphorsaurer, kohlensaurer, milchsaurer, selbst essigsaurer Alkalien (nicht in den Ammoniakverbindungen dieser Säuren), indem sie diesen Säuren einen Theil des Alkali entzieht und saures harnsaures neben saurem borsauren u. s. w. Alkali bildet. Eine Lösung von Harnsäure in Aetzalkalilauge wird durch anhaltendes Einleiten von Kohlensäure in der Kälte gefällt, der Niederschlag ist saures Alkalisalz. Beim Kochen von Harnsäure mit viel Aetzalkali bildet sich Uroxansäure.

Die Salze der Harnsäure sind unlösliche Pulver, nur die Alkalisalze sind ebenso löslich oder löslicher in Wasser als die Säure selbst.

Saures harnsaures Ammoniak $C_5H_3(NH_4)N_4O_3$

ist häufig in Harnsedimenten, Blasen- und Nierensteinen enthalten, ebenso im Harne der Schlangen und Vögel. Dies Salz bildet entweder mikroskopische, an ihren Formen nicht erkennbare jedoch eckig erscheinende Partikel oder Morgenstern-, Stechapfelformen, Kugel-, Keulen-, Rübenformen. Es löst sich in 1600 Theilen kaltem, viel leichter in warmem Wasser.

Saures harnsaures Natron $C_5H_3NaN_4O_3$

Der Hauptbestandtheil der meisten sogenannten Ziegelmehlsedimente im Harne (sedimentum lateritium), in Harnsteinen gleichfalls häufig Hauptbestandtheil, ebenso im Schlangenharn. Die weisse Masse des Harns der Vögel besteht dagegen nach Meissner im Wesentlichen aus freier Harnsäure. Die Formen, in denen dieses Salz sich ausscheidet, stimmen mit denen des harnsauren Ammoniak völlig überein. Aus eingedampften Harnrückständen scheidet sich dies Salz stets in Kugeln und Knollen aus, welche denen des Leucin sehr ähnlich sind, aber dunklere Contouren haben. Es löst sich in 1100—1200 Theilen kaltem oder 125 Theilen kochendem Wasser und dieser bedeutende Unterschied in der Löslichkeit je nach der Temperatur bedingt die Ausscheidung des Salzes beim Erkalten des auch bei relativ grossem Gehalte davon klar gelassenen Harns. Es dient diese leichte Löslichkeit dieser Niederschläge beim Erwärmen des Harns zur Erkennung des harnsauren Natrons.

Das saure harnsaure Kali, in jeder Beziehung dem Natronsalz

ähnlich findet sich gleichfalls häufig in Harnsedimenten, löst sich in etwa 800 Theilen kaltem und 70—80 Theilen kochendem Wasser.

In den Harnsedimenten kommen auch harnsaure Alkalisalze vor, welche etwas mehr oder weniger Alkali als die oben beschriebenen haben*); ein ähnliches Natronsalz, dem man die Formel $C_5H_4N_4O_3 + C_5H_3NaN_4O_3$ geben könnte, findet sich in den arthritischen Ablagerungen auf den Gelenkknorpeln.

Sowie die Harnsäure selbst haben auch die erwähnten Salze derselben grosse Neigung, Farbstoffe aus dem menschlichen Harne bei ihrem Ausfallen mit sich niederzureissen, während die Ablagerungen in den Gelenken, ebenso die Ausscheidungen bei Vögeln im Harne sowie nach Unterbindung der Ureteren derselben in den verschiedensten Organen schneeweiss erscheinen.

Durch Essigsäure oder Salzsäure werden alle erwähnten Salze leicht unter allmäligem Absatz krystallisirter Harnsäure zerlegt. Löst man Harnsäure in Natronlauge und fügt einen Ueberschuss von Chlorammonium hinzu, so bildet sich alsbald oder nach einiger Zeit ein flockiger Niederschlag von harnsaurem Ammoniak.

Versetzt man eine Lösung von Harnsäure in Natronlauge mit schwefelsaurem Kupferoxyd, so tritt besonders beim Erwärmen Reduction des Kupferoxyds zu Oxydul ein und es bildet sich ein weisser Niederschlag von harnsaurem Kupferoxydul, durch Zusatz von mehr Kupfersalz und Kochen erhält man freies Kupferoxydul. Auch Indigolösung wird durch Harnsäure in alkalischer Lösung schnell und reichlich entfärbt.

Durch basisch essigsaures Bleioxyd wird die Harnsäure aus ihren Lösungen langsam gefällt.

108. Zur Aufsuchung und Nachweis der Harnsäure im Harne versetzt man denselben, wenn er frei von Eiweiss und nicht sehr diluirt ist, mit Salzsäure und lässt 24 Stunden stehen; bei Gegenwart von Albumin bedient man sich besser der Essigsäure, doch ist es zweckmässiger, durch Kochen erst das Eiweiss zu coaguliren und die filtrirte, etwas eingedampfte Flüssigkeit erst mit Essigsäure zu versetzen. Verdünnte Harne werden vor dieser Behandlung zuerst auf ein kleines Volumen abgedampft und dann mit der Säure versetzt. Es ist zur Auffindung der Harnsäure wichtig, die etwa vorhandenen Sedimente zu beachten, häufig fällt im diabetischen Harne die ganze Harnsäure als sandiges,

---

*) Bence Jones Chem. Centralbl. 1862. S. 872. und R. Maly ebendaselbst 1863. S. 581.

rothes Krystallpulver binnen kurzer Zeit aus und kann dann leicht übersehen werden. Wäscht man die nach 24 bis 48stündigem Stehen abgeschiedenen Harnsäurekrystalle mit Wasser, dann mit Alkohol, so wird der Farbstoff möglichst entfernt und etwa gefällte Benzoë- oder Hippursäure gelöst. Zur weiteren Reinigung kann man in wenig Natronlauge den Harnsäureniederschlag lösen, mit Chlorammonium saures harnsaures Ammoniak fällen und dies mit Salzsäure nach dem Abfiltriren zerlegen.

Um aus Blut, Lymphe, Transsudaten, Harnsäure darzustellen, erhitzt man die nöthigenfalls mit Wasser verdünnte Flüssigkeit zum Sieden, filtrirt die Eiweissmassen heiss ab, dampft das Filtrat zur Trockne ein, extrahirt den Rückstand mehrmals mit kochendem Wasser, filtrirt heiss, dampft die Filtrate auf ein kleines Volumen ein, versetzt dann mit Essigsäure und lässt 24 bis 48 Stunden zur Krystallisation stehen. Die Reinigung der ausgeschiedenen Säure geschieht so wie es oben für die aus dem Harne dargestellte Harnsäure angegeben ist.

Aus Milz, Leber u. s. w. erhält man sie ebenso durch Auslaugen der zerkleinerten Organe mit viel schwach erwärmtem Wasser, Coliren, Erhitzen zum Kochen, Abdampfen zur Trockne, Ausziehen des Rückstandes erst mit Alkohol, dann mit heissem Wasser. Aus dem letzteren Extracte wird die Harnsäure gewonnen so wie es für das Blut u. s. w. oben angegeben ist.

Etwas umständlicher ist das Verfahren, nach dem es MEISSNER*) gelang im Blute und der Leber von Hühnern Harnsäure aufzufinden. Das Blut (mindestens von 12 Hühnern) wurde aus den durchschnittenen Halsgefässen in eine grössere Menge Wasser unter Schlagen desselben hineinfliessen gelassen, die wässrige Lösung unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt und filtrirt. Nach mässiger Concentration derselben auf dem Wasserbade wurde mit Barytwasser ausgefällt und nach dem Filtriren der Baryt durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gerade ausgefällt. Die abfiltrirte klare Flüssigkeit (wenn etwa 400 Ccm. Blut in Arbeit genommen war) auf ungefähr 10 bis 15 Ccm. eingedampft, dann mit absolutem Alkohol ausgefällt gab einen schmierigen, braunen Niederschlag, welcher von der Lösung getrennt, in etwas Wasser unter Erwärmen gelöst wurde; gab die Lösung dann bei Neutralisation mit Salzsäure und Stehen keinen Niederschlag, so wurde weiter eingedampft und wieder stehen gelassen. Der braune amorphe Niederschlag von harnsaurem Alkali konnte endlich abfiltrirt und durch Einbringen in verdünnte Salzsäure in schöne Krystalle von Harnsäure verwandelt werden.

*) Zeitschr. f. rat. Med. Bd. 31 S. 146. 1868.

Nach dem gleichen Gange fand MEISSNER Harnsäure in dem wässrigen Extracte zerkleinerter Hühnerlebern, während es in Muskeln und Lunge nicht gelang sie nachzuweisen.

Hat man nach den beschriebenen Methoden eine Substanz als Niederschlag von mehr oder weniger deutlicher krystallinischer Form erhalten, so prüft man 1) zunächst die Form und Farbe der Krystalle unter dem Mikroskope. Die Färbung der Harnsäurekrystalle ist fast immer gelb bis dunkelbraun, ihre Form dagegen sehr wechselnd, Wetzstein-, Tonnenform, rhombische Tafeln, gestreifte Prismen u. s. w.

2) Prüft man einen Theil der Masse mittelst Salpetersäure und Ammoniak.

Murexidprobe.

Man bringt ein Wenig der zu prüfenden Substanz auf einen Porzellantiegeldeckel oder ein Uhrglas, fügt ein Paar Tropfen Salpetersäure hinzu, erhitzt und verdampft dann bei mässiger Wärme unter Blasen zur völligen Trockne. Besteht die Masse aus Harnsäure, so wird sie sich in der Salpetersäure lösen und beim Abdampfen eine gelbliche, beim völligen Trocknen eine rothe Masse geben, und es wird diese Masse prachtvoll purpurroth, wenn man einen Tropfen Aetzammoniak von der Seite hinzufliessen lässt, sie wird dagegen blauviolett, wenn man statt dessen einen Tropfen Kali- oder Natronlauge zufliessen lässt. Jeder Ueberschuss von Ammoniak oder fixer Alkalilauge ist ebenso zu vermeiden, als zu starkes Erhitzen beim Abdampfen und Trocknen der Lösung der Substanz in Salpetersäure.

3) Zur Bestätigung lässt sich noch das Verhalten der Harnsäure gegen Natronlauge und Ammoniak andererseits benutzen. Man löst eine nicht zu kleine Portion in wenig Natronlauge, filtrirt, wenn etwas ungelöst blieb, versetzt das Filtrat mit Chlorammonium im Ueberschusse und lässt wenn nicht sofort ein Niederschlag entstand, einige Zeit stehen. Es wird sich, wenn die Flüssigkeit nicht ausserordentlich verdünnt ist, ein flockiger Niederschlag von saurem harnsauren Ammoniak gebildet haben, der in Aetzammoniak nicht löslich ist und auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure sich allmälig wieder in Krystalle freier Harnsäure umwandelt.

4) Auch das Verhalten der Harnsäure gegen Natronlauge und etwas Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd (siehe oben) kann man zur Bestätigung benutzen.

Alloxan $C_4H_2N_2O_4$ hat LIEBIG*) einmal in einer schleimigen Masse, die bei einem Darmcatarrh abgegangen war, aufgefunden. Das Alloxan ist sonst nir-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 121. S. 80.

gends im thierischen Körper aufgefunden, aber seine nahe Beziehung zur Harnsäure bekannt. Es bildet sich, wie oben bei der Harnsäure angegeben ist, durch Einwirkung starker Salpetersäure auf Harnsäure, man erhält es aber auch durch Behandlung von Harnsäure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure. Es bildet grosse farblose Krystalle beim Erkalten der heiss gesättigten wässrigen Lösung, die Krystallwasser enthalten $C_4H_2N_2O_4+4H_2O$; die wässrige Lösung reagirt sauer und färbt die Haut roth, verbreitet dabei einen unangenehmen Geruch. Ueber 100° erhitzt färbt es sich rothbraun, an der Luft wird es bald undurchsichtig und färbt sich rosenroth, durch Zink und Salzsäure, Zinnchlorür oder Schwefelwasserstoff wird es in Alloxantin verwandelt, bei der letzteren Reduction scheidet sich Schwefel ab.

Liebig löste die eingetrocknete Masse in Wasser, brachte die Lösung in eine unten mit Pergamentpapier geschlossene Graham'sche Zelle, stellte diese in destillirtes Wasser und überliess das Ganze einer 24stündigen Dialyse. „Das Wasser zeigte sich dann farblos, von schwach salzigem Geschmack, gab auf Platinblech eingetrocknet und erhitzt einen rothen Fleck. Eine Portion davon gab mit einem Tropfen Blausäure und dann mit Ammoniak versetzt sogleich beim Reiben an der Glaswand in der Flüssigkeit mit einem Glasstabe feine weisse Nadeln von Oxalan; mit Schwefelwasserstoffwasser vermischt trübte sich die Flüssigkeit durch Abscheidung von Schwefelmilch und gab dann mit Barytwasser einen violettblauen Niederschlag; etwas eingetrocknet und mit Ammoniak versetzt bildete sich nach einiger Zeit gallertartiges mykomelinsaures Ammoniak."

109. Oxalursaures Ammoniak $C_3H_3(NH_4)N_2O_4$ ist neuerdings von Schunk*) als Bestandtheil des normalen menschlichen Harns erkannt und dies Vorkommen von Neubauer**) bestätigt. Zu seiner Gewinnung aus Harn lässt man denselben auf gekörnte Thierkohle, wie sie in den Zuckerfabriken angewendet wird, auftropfen. Diese Thierkohle befindet sich in einer pipettenartig geformten unten ausgezogenen Glasröhre, dieselbe ist überdeckt mit einem Stück Leinwand, welches Epithelien, Schleim etc. zurückhält und öfter gewechselt wird. Durch einen Quetschhahn regulirt man das Auftropfen in der Weise, dass in 24 Stunden etwa 20 Liter Harn die Kohle passiren. Hört die entfärbende Kraft der Kohle auf, so füllt man die Pipette mit neuer Kohle. Die Kohle wird dann mit destillirtem Wasser gewaschen bis das Filtrat weder Chlor noch Phosphorsäure mehr enthält, dann an der Luft getrocknet und nun mit Alkohol ausgekocht, bis dieser sich nicht mehr gelb färbt. Von diesen alkoholischen Filtraten wird der grösste Theil des Alkohol abdestillirt, der Rückstand in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade verdampft. Der zurückbleibende Syrup wird mit Wasser behandelt filtrirt, das Filtrat zum Syrup verdunstet und dieser zur Krystallisation stehn gelassen. Durch Dialyse kann das oxalursaure

*) Proceed. of the royal soc. Vol. 16. p. 140.

**) Fresenius Zeitschr. f. analyt. Chem. Jahrg. 7. p. 225.

Ammoniak weiter gereinigt werden und endlich werden die aus dem Diffusat beim Verdampfen erhaltenen Krystalle mit etwas absolutem Alkohol abgespült und in heissem Wasser gelöst mit sehr wenig gereinigter Thierkohle behandelt; beim Verdunsten des Filtrats bleibt saures oxalursaures Ammoniak zurück. Aus 100 bis 150 Liter Urin erhielt NEUBAUER hinreichende Quantität, um die charakteristischen Eigenschaften des oxalursauren Ammoniak an der Substanz zu prüfen; die Ausbeute ist also sehr gering.

Aus Harnsäure stellt man oxalursaures Ammoniak durch Kochen derselben mit mässig verdünnter Sslpetersäure, Eindampfen zum Syrup. Lösen der gebildeten Parabansäure in kaustischem Ammoniak und Erhitzen dar; das parabansaure Ammoniak geht unter Wasseraufnahme in oxalursaures Ammoniak über und dies scheidet sich in feinen seideglänzenden Krystallnadeln aus.

Oxalursaures Ammoniak ist in Wasser sehr schwer löslich, die heisse Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen nach dem Erkalten sich ausscheidenden Niederschlag in seideglänzenden Nadeln von oxalursaurem Silber, in heissem Wasser oder Ammoniak löslich, ferner giebt die Lösung des Ammoniaksalzes in heissem Wasser mit verdünnter Salpetersäure einen feinpulverigen krystallinischen Niederschlag von Oxalursäure. Wird die Oxalursäure mit verdünnter Säure gekocht, so spaltet sie sich in Harnstoff und Oxalsäure. Versetzt man eine concentrirte Lösung von oxalursaurem Ammoniak mit Chlorcalcium oder Chlorzink, so scheiden sich beim längeren Stehen die Salze dieser Basen in charakteristischen mikroskopischen Krystallen aus. Wird endlich eine Lösung von oxalursaurem Ammoniak mit Chlorcalcium und Ammoniak erwärmt, so scheidet sich schon ehe die Siedehitze erreicht ist, oxalsaurer Kalk bei genügender Verdünnung der Lösung in schönen mikroskopischen Octaedern aus.

Das unreine oxalursaure Ammoniak bildet kleine Krystallbüschel oder kugelige Aggregate an der Oberfläche mit feinen Krystallnadeln besetzt.

Die obige von NEUBAUER beschriebene Darstellungsmethode aus dem Harne sowie die genannten Reactionen können zum Nachweise allein dienen.

Der Ansicht von SCHUNK, dass die allmälig sich abscheidenden oxalsauren Kalksedimente im Harne ihre Entstehung der Zerspaltung von oxalursauersaurem Ammoniak verdankte, tritt NEUBAUER entgegen, weil er fand, dass letzteres Salz im Harne lange Zeit unverändert bestehen kann, bei der alkalischen Gährung aber die Oxalursäure verschwindet, ohne dass Oxalsäure nachzuweisen ist.

## Allantoïn $C_4H_6N_4O_3$.

110. Das Allantoïn wurde zuerst in der Allantoïsflüssigkeit des Kalbes, später auch im Harne des neugeborenen Kalbes, ferner im Kindswasser und im Harne neugeborener Kinder innerhalb der ersten 8 Tage nach der Geburt gefunden. Auch bei Erwachsenen soll sich Allantoïn im Harne nach Gerbsäuregebrauch finden. Im Harne von Hunden und anderen Thieren findet sich nach Meissner häufig Allantoïn in geringer Menge.

Man stellt Allantoïn neben Harnstoff durch Einwirkung von Bleihyperoxyd auf eine alkalische Harnsäurelösung dar, es bildet sich aber auch durch Einwirkung von Ozon (Luft über feuchtem Phosphor) auf Harnsäure.

Das Allantoïn krystallisirt in glänzenden durchsichtigen kleinen Prismen, ist geruch-, geschmacklos und ohne Reaction auf Lackmus, in 160 Theilen kaltem Wasser, viel leichter in heissem Wasser löslich, unlöslich in kaltem absoluten Alkohol oder Aether, in heissem Alkohol ziemlich löslich. In Lösungen kohlensaurer Alkalien wird es leichter gelöst. Beim Erhitzen verkohlt Allantoïn ohne zu schmelzen unter Entwickelung ammoniakalischer Dämpfe. Es verbindet sich nicht mit Säuren, wohl aber mit Metallen. Durch ammoniakalische Silberlösung wird es aus seinen Lösungen gefällt; die niederfallenden weissen Flocken bestehen aus Allantoïn-Silberoxyd; beim Stehen wandeln sich dieselben in Körner um, trocknet man sie bei 100°, so tritt leicht Reduction von Silber ein. Auch Blei- und Kupferverbindungen des Allantoïn sind leicht zu erhalten. Durch salpetersaures Quecksilberoxyd wird Allantoïn gleichfalls gefällt, ebenso durch Quecksilberchlorid. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird Allantoïn in Ammoniak, Kohlensäure und Kohlenoxyd, durch concentrirte Alkalilauge in Ammoniak und Oxalsäure, durch kochende Salpetersäure in Harnstoff und Allantoïnsäure verwandelt.

Um das Allantoïn in Flüssigkeiten aufzusuchen, wäre es wohl zweckmässig, durch Kochen und Filtriren erst die Eiweissstoffe zu entfernen, dann mit salpetersaurem Quecksilberoxyd zu fällen, den ausgewaschenen Niederschlag in Wasser zertheilt mit Schwefelwasserstoff zu zerlegen, zu filtriren, nach Zusatz von etwas Ammoniak auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen zu verdunsten und dann die klare Flüssigkeit mit ammoniakalischer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zu fällen. Man lässt einige Zeit stehen, sammelt das ausgeschiedene Allantoïn-Silberoxyd auf dem Filter, wäscht gut aus, trocknet mit

der Luftpumpe über Schwefelsäure einen Theil und wägt, verascht und wägt das zurückbleibende Silber. Das trockene Allantoïn-Silberoxyd soll nach der Formel 40,75 pCt. Ag geben. Aus der übrigen Silberverbindung kann durch Schwefelwasserstoff das Silber abgeschieden und beim Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit das Allantoïn krystallisirt erhalten werden.

Meissner*) giebt folgende Methode an zur Abscheidung des Allantoïn aus Harn: Der Harn wird mit Barytwasser ausgefällt, der gelöste Baryt mit Schwefelsäure unter sorgfältiger Vermeidung eines Ueberschusses gefällt, das alkalische Filtrat dann mit concentrirter Quecksilberchloridlösung versetzt, so lange Niederschlag entsteht (dabei wird die Reaction sauer), neutralisirt durch Aetzkali und nun noch Quecksilberchlorid hinzugefügt, so lange Niederschlag erfolgt. Sowohl im Niederschlage, der in saurer Lösung entstanden ist, als auch in dem nach Neutralisation erhaltenen befindet sich das Allantoïn; sie werden in Wasser zertheilt, das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff entfernt, filtrirt. Aus dem dann eingedampften Filtrate scheidet sich das Allantoïn krystallisirt aus.

Beim Fällen von eingedampftem Harn mit Alkohol geht stets ein Theil des Allantoïn in die alkoholische Lösung über, durch Aether wird es aus derselben ausgefällt.

Kynurensäure $C_{16}H_{14}N_2O_5$ (?) von v. Liebig**) im Hundeharn in geringer Menge aufgefunden, ist in demselben nicht constant, zuweilen mit Harnsäure zusammen gefunden, zuweilen ohne dieselbe.

Zu ihrer Gewinnung versetzt man den Hundeharn auf je 100 Ccm. mit 4 Ccm. concentrirter Salzsäure. Der entweder durch Indigo, Harnfarbstoff und Schwefel (vergl. §. 53. Ende) grün oder gelb gefärbte, sich allmälig abscheidende Niederschlag wird nach 48 Stunden abfiltrirt und erst mit Wasser, dann nach dem Trocknen mit Schwefelkohlenstoff gewaschen. Zuweilen scheidet sich diese Säure in hübschen Krystallnadeln aus, besonders wenn man die Lösung in Alkalilauge mit Salpetersäure fällt und an einem warmen Orte längere Zeit stehen lässt. Sie ist unlöslich in Wasser oder Alkohol, löslich in Alkalilaugen, auch in Baryt- und Kalkwasser, wird aus diesen Lösungen durch Säuren (aber nicht durch Kohlensäure) wieder abgeschieden. Auch in verdünnter Schwefelsäure oder concentrirter Salzsäure ist die Kynurensäure löslich. Die ammoniakalische Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen dicken weissen, auch beim Erhitzen unlöslichen Niederschlag. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird sie nicht merklich verändert. Beim Erhitzen für sich oder mit Kalk giebt sie ein wie Benzonitril riechendes Oel. Die Eigenschaften der Kynurensäure sind noch wenig bekannt, auch ist ihre Zusammensetzung noch nicht genügend festgestellt.

---

*) Zeitschr. f. rat. Med. Bd. 31. p. 304. Anm.
**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 86. p. 125. u. Bd. 108. p. 354.

## Kreatin $C_4H_9N_3O_2$.

111. Das Kreatin findet sich besonders in dem Safte der willkürlichen und glatten Muskeln der Wirbelthiere und vieler Avertebraten, ist aber in geringerer oder grösserer Menge in den verschiedenen Transsudaten, der Ammiosflüssigkeit, dem Blute, auch im Gehirne nachgewiesen. Im normalen Harne findet sich wenig oder kein Kreatin. Bezüglich der Darstellung siehe unten die Aufsuchungsmethode von NEUBAUER.

Das Kreatin stellt beim Auskrystallisiren aus seinen Lösungen durchsichtige farblose, harte, rhombische Prismen dar von der Formel $C_4H_9N_3O_2 + H_2O$; bei 100° getrocknet (selbst auf dem Wasserbade) werden die Krystalle weiss unter Verlust des ganzen Krystallwassers. Es besitzt einen bittern kratzenden Geschmack, löst sich in 74 Theilen kaltem, viel leichter in heissem Wasser, fast gar nicht in Alkohol, ist unlöslich in Aether. Die Lösungen reagiren neutral. Beim Erhitzen über 100° wird es leicht zersetzt, mit Säure erhitzt oder nur längere Zeit mit Wasser gekocht verliert es Wasser und geht dabei in Kreatinin über. Mit Barytwasser gekocht liefert es Methylhydantoin, Ammoniak, Sarkosin, Harnstoff und Kohlensäure. Mit Quecksilberoxyd gekocht in wässriger Lösung giebt es unter Abscheidung von metallischem Quecksilber oxalsaures Methyluramin. Mit seinem Aequivalente einer Säure in wässriger Lösung versetzt und im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet liefert es Salzverbindungen, die sehr unbeständig sind und sauer reagiren. Durch salpetersaures Quecksilberoxyd wird es in Flocken gefällt, ebenso durch Chlorzink allmälig in harten warzigen Krystallen, aus concentrirter Lösung besonders nach Zusatz von Alkohol. Auch mit Chlorcadmium giebt es eine entsprechende aber sehr lösliche Verbindung. Beim Erhitzen von Kreatin mit Natronkalk erhält man Methylamin.

Zur Auffindung des Kreatin in der Muskelflüssigkeit ist besonders die Methode von NEUBAUER (siehe unten Untersuchung der Muskeln) zu empfehlen. Um es aus Flüssigkeiten zu erhalten, entfernt man durch Kochen die Eiweissstoffe, fällt das Filtrat mit Bleiessig (wobei grosser Ueberschuss des Fällungsmittels zu vermeiden ist), filtrirt, fällt aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff das überschüssige Blei und dampft bei mässiger Temperatur die Lösung auf ein kleines Volumen ein. Man lässt dann die Lösung eine Woche an einem kühlen Orte stehen, filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab, wäscht sie mit etwas Weingeist und prüft dann, ob sie beim Trocknen auf dem Wasserbade

weiss undurchsichtig werden. Die Fällbarkeit durch salpetersaures Quecksilberoxyd, Reduction von Quecksilberoxyd beim Kochen mit ihrer Lösung giebt dann den weiteren allerdings mangelhaften Nachweis. Am Besten ist noch, es durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in Kreatinin umzuwandeln und dies nachzuweisen.

## Kreatinin $C_4H_7N_3O$.

112. Das Kreatinin ist mit Sicherheit bis jetzt nur als constanter Bestandtheil des Harns von Menschen und einiger Säugethiere nachgewiesen. Man stellt es am Besten aus Kreatin dar, indem man letzteres mit verdünnter Salzsäure ½ Stunde lang kocht, dann durch Bleioxydhydrat die Salzsäure neutralisirt, filtrirt, die Flüssigkeit zur Trockne auf dem Wasserbade verdunstet, mit Alkohol den Rückstand extrahirt. Der Alkoholauszug liefert beim Verdunsten Kreatinin krystallisirt.

Noch einfacher erhält man es durch Abdampfen von Kreatin mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, Sättigung der Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt nach Zusatz von Wasser, Aufkochen. Filtriren und Abdampfen zur Krystallisation.

Das Kreatinin bildet farblose glänzende Prismen (monoklinoëdrisch) von starkätzend alkalischem Geschmacke, rothes Lackmus stark bläuend, nicht flüchtig. Es löst sich in 11,5 Theilen kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, in 100 Theilen kaltem, noch leichter in heissem Alkohol, sehr wenig in Aether. Es verhält sich wie ein kräftiges Alkali, treibt Ammoniak aus seinen Verbindungen aus, bildet mit Säuren neutral reagirende, gut krystallisirende Salze, unter denen besonders folgende von Wichtigkeit sind:

Salzsaures Kreatinin $C_4H_7N_3O$, $HCl$ durch Abdampfen von Kreatinin mit Salzsäure auf dem Wasserbade erhalten bildet in Wasser leicht lösliche durchsichtige Prismen oder rhombische Tafeln. Die Lösung dieses Salzes wird durch Chlorzink nicht gefällt, wohl aber geschieht die Fällung, wenn dann ausserdem essigsaures Natron im Ueberschusse zugesetzt wird.

Das salzsaure Kreatinin-Platinchlorid ($C_4H_7N_3O$, $HCl$, $PtCl_2$) bildet in Wasser leicht, in Alkohol schwerer lösliche orangerothe Prismen und Nadeln.

Salzsaures Kreatinin-Goldchlorid $C_4H_7N_3O$, $HCl$, $AuCl_3$, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser oder Alkohol leicht löslich, wird durch Fällung einer Kreatininlösung mit Salzsäure und Goldchlorid erhalten. Der gelbliche krystallinische Niederschlag bildet sich allmälig.

Das Kreatinin-Chlorzink ($(C_4H_7N_3O)_2$, $ZnCl_2$), die wichtigste

Verbindung des Kreatinin, wird erhalten, wenn man zu einer alkoholischen oder nicht allzuverdünnten wässrigen Lösung von Kreatinin säurefreie concentrirte Chlorzinklösung hinzutropft. Es entsteht entweder sofort ein sehr feinkörniger Niederschlag oder bei grösserer Verdünnung bilden sich allmälig schöne Gruppen feiner Nadeln oder Prismen. Aus dem Harnextracte erhält man diese Verbindung nach Zusatz von Chlorzink meist in warzigen Krusten an den Wandungen des Gefässes, dem zahlreiche Büschel und Sterne von Nadeln beigemengt sind. In kaltem Wasser ist die Verbindung sehr wenig, in heissem Wasser leichter löslich, in Alkohol unlöslich, in Mineralsäuren leicht löslich, durch Kochen mit Bleioxydhydrat wird Zinkoxyd, Chlorblei und freies Kreatinin erhalten.

Das Kreatinin wird aus nicht zu verdünnter wässriger Lösung gefällt 1) durch salpetersaures Silberoxyd; der aus feinen Krystallnadeln bestehende Niederschlag löst sich in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten wieder aus; 2) durch Quecksilberchlorid in ähnlicher Weise; 3) durch salpetersaures Quecksilberoxyd und allmäligen Zusatz von kohlensaurem Natron. Durch Kochen mit Quecksilberoxyd oder mit Bleihyperoxyd und Schwefelsäure oder durch übermangansaures Kali wird es ebenso wie Kreatin unter Bildung von Methyluramin zerlegt.

Zersetzt man Kreatininchlorzink mit Schwefelammonium oder lässt man Kreatinin in unreiner alkalischer Lösung einige Zeit stehen, so geht ein Theil des Kreatinin oder das Ganze unter Wasseraufnahme in Kreatin über.

Zur Auffindung des Kreatinin im Harne dient besonders das Verfahren von NEUBAUER, welches unten bei der Besprechung der Untersuchung des Harns §. 196. beschrieben ist. Aus der dabei erhaltenen Chlorzinkverbindung isolirt man das Kreatinin durch halbstündiges Kochen derselben mit Wasser und überschüssigem, frisch gefällten und gut ausgewaschenen Bleioxydhydrat, Filtriren, Eindampfen der Lösung zur Trockne auf dem Wasserbade, Extraction des Rückstandes mit Alkohol und Verdunsten des filtrirten Auszuges zur Krystallisation. Die stark alkalische Reaction, Fällbarkeit durch salpetersaures Silber, sowie durch Quecksilberchlorid, Reduction von Quecksilberoxyd (auch Kupferoxydhydrat wird von Kreatinin gelöst und beim Kochen reducirt) beim anhaltenden Kochen können zur weiteren Bestätigung dienen, doch gestattet die Chlorzinkverbindung durch ihre Eigenschaften schon hinreichend genaue Ermittelung des Kreatinin. (Vergl. §. 101. Verbindungen des Sarkosin.)

## Cystin $C_3H_7NSO_2$.

113. Das Cystin, auch Cysticoxyd oder Blasenoxyd genannt, findet sich in seltenen Fällen als einziger oder hauptsächlicher Bestandtheil von Blasen- oder Nierensteinen bei Menschen und Hunden und tritt in einzelnen Fällen als Harnbestandtheil meist als krystallinischer Niederschlag von grauweisser Farbe beim Stehen des Harns zunächst an Menge zunehmend auf. In geringer Menge ist Cystin in der Rindsniere und in einer Leber von einem Säufer gefunden.

Aus Cystinsteinen oder Sedimenten stellt man das Cystin durch Lösung in Ammoniak und Verdunstenlassen des Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur in schönen Krystallen, sechsseitigen Tafeln oder Rhomboëdern dar, die stets farblos sind und sich hierdurch sowie durch ihre Leichtlöslichkeit in Aetzammoniak von der Harnsäure, die zuweilen ähnlich krystallisirt, unterscheiden. In Wasser ist das Cystin ebenso unlöslich als in Alkohol oder Aether; in Aetzalkalilaugen löst es sich leicht auf und wird beim Kochen mit Kali- oder Natronlauge unter Bildung von Ammoniak, Schwefelmetall und etwas brennbaren Gases zerlegt. In Lösungen von kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Kali löste es sich leicht, aber nicht in kohlensaurem Ammoniak. In Mineralsäuren ist es löslich, auch in Oxalsäurelösung, durch Weinsäure oder Essigsäure wird es nicht gelöst. Mit den Mineralsäuren bildet es krystallisirbare oder leichtzersetzliche Salze. Beim Erhitzen zerlegt es sich unter Entwickelung eines übelriechenden Oels.

Zum Nachweise des Cystin in Steinen und Sedimenten löst man in Aetzammoniak und lässt verdunsten. Man benutzt dann die Krystallformen, die Löslichkeit in Salzsäure, Fällbarkeit durch kohlensaures Ammoniak, ganz besonders aber eine der folgenden beiden Proben zur Erkennung dieses Körpers.

1) Eine Probe Cystin mit ein Paar Tropfen Natronlauge auf Silberblech zum Kochen erhitzt giebt einen nicht wegzuwischenden braunen oder schwarzen Fleck von Schwefelsilber.

2) Eine andere Probe im Probirglase mit einer Lösung von Bleioxyd in Kalilauge gekocht giebt Schwärzung durch gebildetes Schwefelblei.

Da diese Bildung von Schwefelmetall auch beim Kochen von Albumin-, Schleim- und Leimstoffen eintritt, so ist darauf zu sehen, dass diese nicht krystallisirbaren Stoffe nicht in den Proben zugegen sind, die man auf die beschriebene Weise auf Cystin untersuchen will.

## Hippursäure $C_9H_9NO_3$.

114. Die Hippursäure ist constant reichlich im Harne von Pferden, Wiederkäuern, Pachydermen und anderen pflanzenfressenden Säugethieren vorhanden. Im Harne der Schildkröten und mehrerer Insekten ist sie gleichfalls aufgefunden. Der menschliche Harn enthält meist geringe Mengen davon, diese sind aber noch nach 14tägiger Inanition gefunden, durch Genuss von Benzoësäure, Zimmtsäure, Chinasäure, Toluol, besonders durch Genuss von Beerenfrüchten wird der Gehalt des menschlichen Harns an dieser Säure vermehrt; zuweilen fehlt sie darin ganz. Ausserdem ist Hippursäure in geringer Menge im Schweisse nach Genuss von Benzoësäure sowie in Ichthyosisschuppen beim Menschen nachgewiesen; dagegen ist sie im Rindsblute vergeblich gesucht.

Man stellt die Hippursäure am Besten aus Pferde- oder Rinderharn dar. Der frische Harn wird aufgekocht, zum Syrupe verdunstet, und dieser mit Alkohol extrahirt. Vom abfiltrirten Extracte wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Salzsäure kalt versetzt, so lange noch krystallinische Ausscheidung erfolgt, abfiltrirt und ausgepresst. Man löst dann die Hippursäure in kochendem Wasser, fügt zur Entfärbung frisch geglühte Thierkohle hinzu, filtrirt heiss, dampft auf ein kleineres Volumen ein und lässt langsam erkalten. Die Hippursäure scheidet sich dann in langen, nadelförmigen Prismen ab.

Um sie völlig zu reinigen, kann man sie in verdünnter Natronlauge lösen, zum Kochen erhitzen und übermangansaures Kali so lange hinzufügen, bis eine Probe abfiltrirt durch Salzsäure völlig weiss gefällt wird. Dann filtrirt man das Ganze und fällt die Säure mit Salzsäure aus.

Künstlich ist Hippursäure durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycocoll-Zinkoxyd dargestellt.

Die Krystalle der reinen Hippursäure sind vierseitige, harte Prismen mit 1 oder 2 oder 4 Pyramidenflächen auf den Seitenkanten aufsitzend oben geschlossen. Sie gehören dem rhombischen Systeme an. Trocken erscheinen sie nur trübe durchscheinend. Sie lösen sich in 600 Theilen kaltem, viel leichter in heissem Wasser oder Alkohol, wenig in Aether; die Lösungen reagiren stark sauer. Die Hippursäure ist einbasisch und bildet meist leicht krystallisirbare neutrale Salze, die sich in Wasser fast alle lösen, insbesondere sind die Alkalisalze und die der alkalischen Erden leicht löslich. Das hippursaure Silberoxyd löst sich in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in weissen, seidenglänzenden Nadeln ab. Das hippursaure Eisenoxyd ist ein hell-

brauner, amorpher Niederschlag, der in Wasser sehr schwer, in Harn leichter löslich ist. Neutrale hippursaure Salze geben bei gewöhnlicher Temperatur mit Eisenchlorid einen Niederschlag, der auf 1 Atom Eisen 2 Atome Hippursäure enthält, beim Erhitzen in der Flüssigkeit wird Hippursäure daraus frei, der Niederschlag wird harzig und enthält auf 1 Atom Fe 1 Atom Hippursäure, giebt 23,8 pCt. Eisenoxyd. Beim Erhitzen schmilzt die Hippursäure und zerfällt etwa bei 240° in Benzoësäure, Benzonitril und Blausäure, indem ein klebriger Rückstand bleibt. Beim Kochen mit Salzsäure wird sie in Benzoësäure und Glycocoll zerlegt, dieselbe Zerlegung erleidet die Säure durch Fermente in der wässrigen Lösung ihrer Salze besonders durch faulenden Harn; zu ihrer Darstellung kann daher nur frischer Harn benutzt werden, da oft schon nach 24 Stunden der grösste Theil in der angegebenen Weise zerlegt ist. Löst man die Hippursäure in Salpetersäure und leitet Stickoxyd ein, so wird sie in Stickstoff, Wasser und Benzogylcolsäure ($C_9H_8O_4$) zerlegt. Dampft man Hippursäure oder ein hippursaures Salz mit überschüssiger Salpetersäure zur Trockne und erhitzt dann den Rückstand, so entwickelt sich ein Geruch nach Bittermandelöl oder Nitrobenzol. Mit Bleihyperoxyd und Wasser gekocht liefert die Hippursäure Benzamid $C_7H_7NO$ neben Kohlensäure und Wasser, mit verdünnter Schwefelsäure und Bleihyperoxyd längere Zeit mässig erwärmt giebt sie erst Hipparin $C_8H_9NO_2$ und dann Hipparaffin $C_8H_7NO$.

Zur Auffindung und Untersuchung der Hippursäure im Harne ist, wenn sie nicht in sehr geringer Menge darin vorhanden ist, die oben gegebene Darstellungsmethode gut geeignet; die dabei vorgeschriebene Extraction mit Alkohol ist unumgänglich, da sonst Gypskrystalle und Bernsteinsäure der Hippursäure beigemengt sind und diese haben ähnliche Formen.

Um Spuren von Hippursäure im menschlichen Harne aufzusuchen, verdampft man möglichst viel (mindestens 800 Ccm.) davon im Wasserbade zum dicken Syrupe, fügt dann Alkohol und Salzsäure hinzu, rührt gut um, filtrirt und wäscht den Rückstand mit Alkohol. Die alkoholischen Auszüge werden mit etwas Natronlauge vorsichtig neutralisirt, dann der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Oxalsäure versetzt und mit einem Gemische von viel Aether und wenig Alkohol gut zusammengeschüttelt; hat sich die Aetherschicht beim Stehen klar getrennt, so giesst man sie ab, schüttelt den Rückstand noch einige Male mit Portionen Aether und giesst dann die klaren Aetherauszüge zusammen. Man destillirt nun den Aether ab, fügt zum Rückstande Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction unter Erwärmen, filtrirt, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, verdunstet das Filtrat auf ein kleines Volumen

und säuert den Rückstand mit Salzsäure an. Je nach der vorhandenen Menge scheidet sich die Hippursäure sogleich oder nach einiger Zeit aus. Man giesst nach einigen Stunden die Mutterlauge ab, wäscht die Krystalle mit ein wenig Aether zur Entfernung etwa auskrystallisirter Benzoësäure und prüft nun die zurückbleibenden Krystalle hinsichtlich der mikroskopischen Form und des Verhaltens beim Erhitzen mit Salpetersäure. Von der Benzoësäure unterscheidet sich die Hippursäure durch die Härte und Dicke der Krystallnadeln, Schwerlöslichkeit in Aether, Nichtflüchtigkeit beim Erhitzen. Die LUECKE'sche Probe, Nitrobenzolgeruch beim Abdampfen mit starker Salpetersäure und Erhitzen des bleibenden Rückstandes, gelingt mit Hippursäure und Benzoësäure gleich gut (vergl. §. 74.).

Anmerkung. Sowie aus Benzoësäure im thierischen Körper Hippursäure entsteht, bildet sich nach dem Eingeben von Nitrobenzoësäure Nitrohippursäure, aus Salicylsäure Salicylursäure, aus Toluylsäure Tolursäure, aus Anissäure Anisursäure etc. durch Verbindung jener Säuren mit Glycocoll, doch kommen diese Stoffe im Harne eben nur bei diesen physiologischen Versuchen selbst in Betracht und es würde zu weit führen, sie hier weiter abzuhandeln.

### Glycocholsäure $C_{26}H_{43}NO_6$.

115. Die Glycocholsäure, auch Cholsäure genannt, findet sich besonders reichlich in der Rindergalle, in menschlicher Galle scheinen nur geringe Mengen davon vorzukommen und bei Fleischfressern fehlt sie ganz, so weit deren Gallen bis jetzt untersucht sind. Sie ist in der Rindergalle an Natron gebunden. In geringer Quantität ist sie in den Excrementen der Rinder nachgewiesen, auch icterischer menschlicher Harn enthält fast immer Spuren davon.

Man erhält sie aus der Rindergalle am Besten durch Eindampfen derselben zum dicken Syrupe, Extraction desselben mit starkem Alkohol, Entfärben des Extractes mit Thierkohle, Abdestilliren des Alkohol, Trocknen des Rückstandes auf dem Wasserbade, Wiederauflösen in möglichst wenig absolutem Alkohol und Fällung dieser Lösung durch einen Ueberschuss von Aether. Das glycocholsaure und taurocholsaure Natron werden hierdurch niedergeschlagen; man löst den Niederschlag nach einiger Zeit (der grösste Theil verwandelt sich in einigen Stunden bis Tagen in schöne seidenglänzende Krystallbüschel) in wenig Wasser und fügt so lange verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis eine starke, beim Umrühren bleibende Trübung entstanden ist, nach einigen Stunden zeigt sich die ganze Flüssigkeit zum Brei feiner, seidenglänzender Nadeln erstarrt, die man auf einem Filter sammelt, auspresst, mit Wasser wäscht und durch Lösen in der hinreichenden Menge Alkohol und Ver-

dunstenlassen bei gewöhnlicher Temperatur in farblosen, dünnen, langen Nadeln wieder krystallisirt erhält.

Die Glycocholsäure löst sich sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und krystallisirt beim Erkalten aus, auch in Aether lösen sich nur Spuren, leicht löslich ist sie dagegen in starkem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch Wasserzusatz getrübt und scheidet Flocken und Tropfen ab, die sich allmälig in feine Krystalle umwandeln. In Alkalilaugen, auch den Lösungen kohlensaurer Alkalien ist sie leicht löslich, indem sie sich mit dem Alkali verbindet. Sie besitzt süsslichen Geschmack und reagirt in ihren Lösungen sauer, treibt beim Abdampfen mit kohlensauren Salzen die Kohlensäure aus und bildet in Wasser oder Alkohol gut lösliche Alkalisalze. Man erhält dieselben beim kochenden Abdampfen ihrer alkoholischen Lösung in dünnen vierseitigen Prismen krystallisirt. Das Barytsalz ist in Wasser leicht löslich, auch das Silbersalz löst sich etwas in Wasser, besonders beim Erwärmen. Die wässrige Lösung glycocholsaurer Alkalien wird durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt, der Niederschlag löst sich in heissem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten zum Theil pulverig oder flockig wieder aus. Die Alkalisalze in Wasser gelöst vermögen verseifbare Fette in geringer Menge klar aufzulösen.

Sowohl die freie als die an Basen gebundene Glycocholsäure besitzt rechtsseitige Circumpolarisation. Die specifischen Drehungen der alkoholischen Lösungen für gelbes Licht sind:

| | |
|---|---|
| Glycocholsäure | $+ 29°,0$ |
| Glycocholsaures Natron | $+ 25°,7$. |

Durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, ebenso durch Kochen mit Alkalilauge oder heiss gesättigtem Barytwasser wird die Glycocholsäure in Cholalsäure und Glycocoll zersetzt. Trägt man dagegen Glycocholsäure in concentrirte Schwefelsäure ein, so löst sie sich auf, erwärmt man dann, so scheidet sich Cholonsäure $C_{26}H_{41}NO_5$ als amorpher Niederschlag aus, welcher in Wasser sich nicht löst, in Alkohol leicht löslich ist und nicht krystallisirt. Diese Säure bildet sich auch neben Cholalsäure beim Kochen von Glycocholsäure mit starker Salzsäure. Ihr Barytsalz ist in Wasser unlöslich und hierdurch unterscheidet sie sich sowohl von der Glycocholsäure als auch von der Cholalsäure. Auch die Cholonsäure bewirkt rechtsseitige Circumpolarisation und hat eine der Glycocholsäure etwa gleiche specifische Drehung.

Um die Glycocholsäure in thierischen Flüssigkeiten aufzusuchen, verfährt man nach den bei der Taurocholsäure in folgenden Paragraphen angegebenen Methoden.

### Taurocholsäure $C_{26}H_{45}NSO_7$.

116. Neben der Glycocholsäure findet sich die Taurocholsäure, auch Choleïnsäure genannt, in der Rindsgalle. Die Hundegalle enthält allein Taurocholsäure und die Menschengalle wenigstens hauptsächlich diese neben nur wenig Glycocholsäure. Auch die Galle der Schlangen und Fische enthält Taurocholsäure. In dem icterischen Harne können ganz geringe Spuren derselben vorhanden sein. In der Galle ist diese Säure stets an Alkali gebunden.

Man stellt Taurocholsäure am Reinsten aus der Hundegalle dar, indem man dieselbe mit Alkohol fällt, Blutkohle hinzufügt, filtrirt und mit Alkohol auswäscht, die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit wenig absolutem Alkohol extrahirt, filtrirt diese Lösung mit einem Ueberschusse von Aether schüttelt und dann verschlossen stehen lässt, bis der zuerst amorphe Niederschlag krystallinisch geworden ist. Nach Abgiessen des Aethers löst man die Krystalle in Wasser und fällt mit Bleiessig und etwas Ammoniak, wäscht den Niederschlag auf dem Filter, zertheilt ihn in Alkohol, leitet Schwefelwasserstoff bis zur völligen Zersetzung des Niederschlags hindurch, filtrirt und dampft die alkoholische Lösung bei mässiger Wärme auf ein kleines Volumen ein und fällt mit grossem Ueberschuss von Aether. Der syrupartige Niederschlag verwandelt sich beim Stehen grösstentheils in feine seidenglänzende an der Luft schnell zerfliessende Krystalle. Die Säure zeigt stark saure Reaction, ist sehr löslich in Wasser oder Alkohol, zersetzt sich beim Abdampfen der wässrigen Lösung zur Trockne und ist überhaupt auch in ihren Verbindungen viel zersetzlicher als die Glycocholsäure. Ihr Natronsalz wird bei der beschriebenen Darstellungsmethode krystallisirt in feinen Nadeln sehr ähnlich dem glycocholsauren Natron erhalten. Ihr Barytsalz ist leicht löslich in Wasser, überhaupt sind ihre Salze in Wasser löslich, nur durch essigsaures Bleioxyd und Ammoniak wird sie vollständig gefällt. Sie besitzt in ihren Lösungen rechtsseitige Circumpolarisation, die spec. Drehung des in Alkohol gelösten taurocholsauren Natron ist für gelbes Licht $+ 24^o,5$, in wässriger Lösung zeigt dies Salz schwächere Drehung ebenso wie auch das glycocholsaure Natron in wässriger Lösung eine Verminderung der Circumpolarisation ergiebt. Durch Kochen mit verdünnter Säure oder mit Alkalilaugen, sogar nur mit Wasser wird die Taurocholsäure leicht zerlegt. Sie zerfällt dabei in Taurin und Cholalsäure in der gleichen Weise, wie die Glycocholsäure sich wenngleich viel schwerer in Glycocoll und Cholalsäure spaltet. Die gleiche Zersetzung erleidet die Taurocholsäure auch bei der Fäulniss der Galle und bei ihrer Wanderung durch den Darmkanal. Da

sich neben Glycocholsäure auch Cholalsäure im icterischen Harne findet, wird sie wahrscheinlich auch im Blute oder Harn auf die gleiche Weise zersetzt.

Zu der Trennung der Taurocholsäure von Glycocholsäure und Cholalsäure benutzt man besonders das verschiedene Verhalten dieser Säuren zu Bleizuckerlösung. Durch die letztere werden Cholalsäure und Glycocholsäure gefällt, während nur sehr geringe Mengen von Taurocholsäure mitgerissen werden, wenn die Flüssigkeit nicht stark alkalisch ist. Nach der Ausfällung dieser Säure kann die Taurocholsäure mit Bleiessig und etwas Ammoniak gefällt werden. Den Bleiniederschlag bringt man in Alkohol, fügt überschüssige Lösung von kohlensaurem Natron hinzu, dampft das Ganze zur Trockne ab und extrahirt das Natronsalz der Taurocholsäure aus dem Rückstande mit absolutem Alkohol, der die übrigen Substanzen ungelöst lässt. Zum weiteren Nachweis der Taurocholsäure dient ihre Zerspaltung durch 12stündiges Kochen mit heiss gesättigtem Barytwasser (am Besten im zugeschmolzenen Glasrohe im Wasserbade) in Cholalsäure und Taurin. Man leitet nach dem Kochen Kohlensäure bis zur Sättigung des freien Baryts hindurch, verdampft zur Trockne, extrahirt den Rückstand mit wenig kaltem Wasser, welches das Taurin löst, dann kocht man denselben mit Wasser aus, filtrirt heiss und weist dann in der ersteren Lösung nach §. 98. das Taurin und nach §. 78. in der letzteren Lösung die Cholalsäure nach.

In den meisten Fällen reicht es hin, den Schwefelgehalt nach §. 60 zu bestimmen und ausserdem die PETTENKOFER'sche Probe zu machen, um bei einer in Alkohol löslichen Substanz Sicherheit zu erlangen, ob sie Taurocholsäure enthält. Natürlich muss die Abwesenheit von Schwefelsäure sicher sein, dieselbe also, falls sie vorhanden, durch Fällung mit etwas Barytwasser entfernt sein, ehe man mit Salpeter verbrennt und auf Schwefelsäure prüft.

Glycohyocholsäure $C_{27}H_{43}NO_5$. Diese Säure auch Hyocholsäure genannt, ist bis jetzt nur in der Schweinegalle gefunden, aus der man ihr Natronsalz nach Entfärbung mittelst Thierkohle durch Zusatz von krystallisirtem schwefelsauren Natron bis zur Sättigung abscheidet. Man wäscht den Niederschlag mit concentrirter Lösung von schwefelsaurem Natron, löst den Niederschlag in Wasser und fällt mit Salzsäure die Säure aus. Die so erhaltene Hyoglycocholsäure ist in Wasser unlöslich, farblos, harzartig, noch nicht krystallisirt erhalten, leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in Aether, schmeckt bitter, giebt saure Reaction in alkoholischer Lösung, verbindet sich mit Alkalien zu in Wasser löslichen Salzen; die Salze der alkalischen Erden und schweren Metalle sind unlöslich in Wasser, aber meist löslich in Alkohol. Die Alkalisalze werden durch Salze, z. B. schwefelsaures Natron, aus der wässrigen Lösung ausgefällt. Beim Kochen mit Salzsäure oder

Alkalilauge wird die Glycohyocholsäure in Glycocoll und Hyocholalsäure zerlegt (vergl. §. 79.).

Taurohyocholsäure $C_{27}H_{45}NSO_6$ auch Hyocholëinsäure genannt findet sich in geringer Menge neben der Hyoglycocholsäure in der Schweinegalle, ist aber noch nicht in reinem Zustande dargestellt. Sie wird durch Säuren oder Alkalien leicht in Taurin oder Hyocholalsäure zerlegt*).

Taurochenocholsäure**) findet sich in der Gänsegalle. Sie ist nur amorph bekannt, leicht löslich in Wasser oder Alkohol. Ihr Natronsalz wird aus der Gänsegalle durch Alkohol ausgezogen, durch Zusatz von Aether pflasterartig gefällt, mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Natron gewaschen, getrocknet, in absolutem Alkohol gelöst und die klar filtrirte Lösung mit Aether gefällt. Nach längerem Stehen setzen sich kleine rhombische Tafeln des taurochenocholsauren Natron von der Zusammensetzung $C_{29}H_{50}NNaSO_7$ (nach dem Trocknen bei 140° aber $C_{29}H_{48}NNaSO_6$) ab. Dies Salz wird in wässriger Lösung durch Bleiessig gefällt. Aus dem Niederschlage in Alkohol vertheilt kann man die Taurochenocholsäure durch Schwefelwasserstoffeinleiten lösen und durch Abdampfen der Lösung gewinnen, dabei bildet sich etwas unlösliche Parataurochenocholsäure (?). Durch anhaltendes Kochen mit Barytwasser wird sie in Taurin und Chenocholalsäure zerlegt. Sie giebt gegen Zucker und Schwefelsäure die allgemeine Gallensäurereaction (vergl. §. 79.).

Guanogallensäure. Im Peru-Guano findet sich eine Gallensäure, welche durch Wasser ausgezogen und mit Salzsäure gefällt wird. Alkohol löst sie auf und man erhält sie nach Entfärben mit Blutkohle beim Abdampfen der alkoholischen Lösung als amorphe, gelbliche in Wasser unlösliche Masse, welche etwas Stickstoff, keinen Schwefel enthält. Das Natronsalz ist leicht löslich, das Barytsalz etwas schwerer in Wasser löslich, beide lösen sich leicht in Alkohol. Diese Säure giebt die Pettenkofer'sche Reaction gleichfalls ganz gut, auch löst sie sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer grünlich fluorescirenden Flüssigkeit***).

## Indican $C_{26}H_{31}NO_{17}$.

117. Das Indican, früher nur als Bestandtheil zahlreicher Pflanzen bekannt, ist constanter Bestandtheil des Harns der Menschen und der Säugethiere und entsteht im Organismus unabhängig von der Art der Nahrung wie es scheint in den Nieren, da noch in keinem andern Organe Indican nachgewiesen werden konnte. Nur im Schweisse ist es noch gefunden. Am reichlichsten findet sich Indican im Harne von Personen, welche an Lebercarcinomen leiden, auch im Hundeharne ist es meist reichlich enthalten.

Man stellt Indican aus dem Harne dar durch Fällen des frischen Harns mit Bleiessig, so lange ein Niederschlag entsteht, Filtriren und Fällen des Filtrats mit Aetzammoniak. Der abfiltrirte, durch Aetzam-

*) A. Strecker Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 62. S. 205.

**) Heintz u. Wislicenus Pogg. Ann. Bd. 108. 547. u. R. Otto Zeitschr. für Chem. 1868. S. 633.

***) Hoppe-Seyler Archiv. f. path. Anat. Bd. 26. S. 525.

moniak erhaltene Niederschlag wird in Alkohol zertheilt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die abfiltrirte alkoholische Lösung bei mässiger Wärme zuletzt über Schwefelsäure im Vacuum verdunstet. Man erhält das Indican hierbei noch mit Zucker verunreinigt als hellbraunen Syrup. Durch Lösen in Wasser, Schütteln mit frisch gefälltem Kupferoxydhydrat, Abfiltriren des Niederschlags, Behandlung der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, Fällen mit Aether und Verdunsten der abfiltrirten Lösung kann man das Indican noch weiter reinigen.

Krystallisirt ist das Indican noch nicht erhalten, es stellt einen hellbraunen Syrup dar, der in jedem Verhältnisse in Wasser oder Alkohol, auch in Aether löslich ist, bitter und ekelhaft schmekt und sich beim Stehen besonders in der Wärme leicht zersetzt. Aus der Darstellung ergiebt sich die Fällbarkeit durch essigsaures Blei und Ammoniak. Durch Zusatz von concentrirter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren zerfällt das Indican in Indigo und Zucker, dabei bildet sich jedoch stets auch Indigoroth. Der bei dieser Zersetzung entstehende Zucker, Indiglucin genannt, $C_6H_{10}O_6$ (?) ist nicht fähig, die alkoholische Gährung einzugehen, schmekt aber süss, löst und reducirt leicht Kupferoxydhydrat. Durch Fermente besonders bei der Fäulniss des Harns findet die gleiche Spaltung des Indicans statt, es bildet sich dabei meist Indigweiss, welches an der Luft blau wird, indem es in Indigo übergeht (daher haben faulende Harne oft ein blaues, rothmetallisch glänzendes Häutchen an ihrer Oberfläche) und das Indiglucin zersetzt sich dabei in unbekannte Producte. In alkalischen Flüssigkeiten giebt Indican die Reaction des Traubenzuckers, beim Kochen Bräunung und beim Kochen nach Zusatz von ein Wenig Kupferlösung Reduction des Kupferoxydes zu Oxydul*).

Der Nachweis des Indicans im Harne stützt sich stets auf die Bildung von Indigo beim Zusatze concentrirter Salzsäure zum Bleiessig-Ammoniakniederschlag oder Kochen des Harns mit verdünnten Mineralsäuren. Es ist in allen Fällen, wo auf geringe Spuren von Indican geprüft werden soll, vortheilhaft, den Harn ganz frisch mit Bleiessig und nach dem Abfiltriren des Niederschlags mit Ammoniak zu fällen und diesen Niederschlag nach dem Sammeln auf dem Filter mit concentrirter Salzsäure übergossen einige Stunden stehen zu lassen. Der gebildete Indigo geht grösstentheils zunächst mit einem Theile des Chlorbleies

---

*) Schunk Philos. Magaz. Bd. 10. S. 73. Bd. 14. S. 288. Bd. 15. S. 29. 117. 183. Chem. Centralbl. 1856. S. 50. 1857. S. 957. 1858. S. 225.
Hoppe-Seyler Arch. f. pathol. Anat. Bd. 27. S. 388.

durchs Filter, scheidet sich aber im Filtrat binnen einigen Stunden aus und kann nun in einem Asbestpfropfen, der in einem Trichter gesteckt ist (vergl. §. 3.), gesammelt und durch Waschen mit heissem Wasser von Chlorblei und Säure gereinigt werden. Im Uebrigen vergl. den folgenden Paragraphen.

Eine Blaufärbung der Flüssigkeit beim Stehenlassen des obigen Bleiniederschlags mit Salzsäure kann an sich nicht die Anwesenheit von Indican beweisen. Die Ascitesflüssigkeiten mehrer Leberkranken (meistens Lebercarcinom) ergaben dabei stets blaue Färbung, aber es setzte sich kein Indigo ab und die Spectralanalyse ergab, dass die Blaufärbung nicht von Indigo herrührte. Einige Eiweisskörper werden zwar durch Bleiessig gefällt, aber durch den geringsten Ueberschuss wieder gelöst und dann durch Ammoniak theilweise aus dieser Lösung wieder ausgefällt. Die meisten Eiweissstoffe geben aber beim Stehen mit concentrirter Salzsäure die erwähnte blaue Lösung (vergl. §. 134.)

## Indigo $C_{16}H_{10}N_2O_2$.

118. Indigo tritt als Zersetzungsprodukt des Indican häufig in faulendem Harne auf, der beim Schütteln mit Luft auf kurze Zeit dann ganz blau werden kann und beim ruhigen Stehen ein blaues Häutchen an der Oberfläche zeigt. In diesem Häutchen erscheint er zuweilen deutlich krystallisirt in mikroskopischen Nadeln. Oft wird er auch nach Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure zum Harne mit Harnsäure gemengt als allmälig sich bildender Niederschlag abgesetzt. Zeimal wurde er als Niederschlag im Hemde und am Scrotum von Schweiss herstammend gefunden*).

Man stellt ihn aus Indican oder concentrirtem Harne durch Zusatz von Salzsäure und Kochen dar, reinigt durch Auswaschen mit Wasser, dann mit Alkohol.

Indigo wird durch Sublimation oder durch allmälige Bildung aus Indigweiss bei Zutritt atmosphärischer Luft in feinen mikroskopischen Nadeln und Blättchen krystallisirt erhalten. Er ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol oder Aether mit violetter Farbe. Der trockne Indigo sieht rein blau aus, zeigt auf dem Striche lebhaften kupferrothen Metallglanz, ebenso glänzen die Krystalle im reflectirten Lichte. Beim schnellen Erhitzen im Reagensgläschen sublimirt er zum Theil unzersetzt und giebt einen violetten dem Jod ähnlichen Dampf. In Alkalien oder verdünnten Säuren ist Indigo unlöslich, durch langes Kochen mit Chromsäure oder starker Salpetersäure wird er in Isatin verwandelt.

---

*) Bizio Sitzungsber. d. Wien. Acad. d. Wiss. Bd. 39. p. 33. Atti dell' Istitut. Venet. di scienze etc. (3) T. 7. u. 10.

Durch Traubenzucker, ebenso durch Harnsäure und andere leicht sich oxydirende Stoffe in alkalischer Lösung wird Indigblau in **Indigweiss** $C_{16}H_{12}N_2O_2$ übergeführt, welches an der Luft sofort wieder in Indigblau übergeht. In concentrirter Schwefelsäure löst sich Indigo besonders beim Erwärmen und verbindet sich damit zu der in Wasser löslichen **Phönicinschwefelsäure** und **Indigblauschwefelsäure**. Verdünnt man die Lösung mit Wasser, so löst sich zunächst nur die letztere, die erstere bleibt als flockige Masse zurück, so lange die Lösung noch Schwefelsäure enthält. Die Indigoblauschwefelsäure wird aus ihrer Lösung von Wolle aufgenommen und auf diese Weise von der überschüssigen freien Schwefelsäure getrennt. Durch Einlegen in verdünntes Aetzammoniak oder Lösung von kohlensaurem Ammoniak kann man die Indigblauschwefelsäure der Wolle wieder entziehen.

Die Lösungen der Indigblau- und der Phönicinschwefelsäure und ihrer Salze absorbiren sehr kräftig das Licht zwischen den FRAUENHOFER'schen Linien C und D dicht vor letzterer Linie, dickere Schichten der Lösung oder concentrirtere Lösungen lassen auch das Licht dicht an D und jenseits dieser Linie völlig verschwinden, man erhält also, wenn man diese Lösungen in das Spectrum der Sonne bringt, an dieser Stelle einen scharfen dunklen Absorptionsstreif, der zur Erkennung des Indigos sehr wohl benutzt werden kann (vergl. §. 16.)

Die beiden mit Indigo gepaarten Schwefelsäuren werden durch Erhitzen mit Salpetersäure schnell entfärbt, indem die Flüssigkeit gelbe bis rothbraune Farbe annimmt, ist jedoch Harnstoff in der Lösung, so tritt die Entfärbung erst durch sehr grossen Ueberschuss von Salpetersäure ein; deswegen wird auch im Harne beim Erhitzen mit Salpetersäure das Indican zu Indiglucin und Indigo zerlegt, aber erst durch grossen Ueberschuss der Säure eine Oxydation des Indigos herbeigeführt.

Zum Nachweise des Indigos eignen sich besonders die Sublimirbarkeit in purpurrothen Dämpfen, das Verhalten gegen alkalische Traubenzuckerlösung, Wiederblauwerden der Mischung beim Schütteln mit Luft, Löslichkeit des am Besten zu diesem Zwecke in einem Asbestpfropfen gesammelten Indigo nach dem Trocknen in concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen, Verhalten der mit Wasser verdünnten Lösung im Spectrum und Entfärbung beim Kochen mit ein wenig Salpetersäure.

**Indigroth** hat man eine amorphe in Alkohol leicht, in Wasser kaum lösliche Substanz genannt, welche man in grösserer oder geringerer Quantität stets bei der Zersetzung des Indican durch Säuren erhält und die daher auch stets im Harne sich findet, wenn derselbe mit Säuren, besonders Mineralsäuren behandelt ist. HELLER hat, soviel man aus seinen Angaben ersehen kann, diesen Körper,

über dessen Zusammensetzung und Reactionen kaum etwas Sicheres bekannt ist, Urrhodin genannt. Ob dieser Körper zuweilen im unzersetzten Harne enthalten ist, kann noch nicht angegeben werden, da man noch keine brauchbare Reaction zu seiner Unterscheidung aufgefunden hat. Aus der Rothfärbung einer Flüssigkeit nach dem Behandeln mit einer starken Mineralsäure auf die Gegenwart von Indican zu schliessen, ist ebenso unzulässig, als eine Blaufärbung hierfür als Anzeige gelten zu lassen (vergl. §. 117. Anmerkung).

### Chondrogen und Chondrin.

C49,9 H6,6 N14,5 S0,4 O28,6 pCt.

119. Die Knorpel bestehen, soweit sie reine Knorpel sind, im Wesentlichen aus einer beim Kochen mit Wasser sich als Chondrin lösenden Substanz, die man daher Chondrogen genannt hat; in dieser Substanz liegen die Knorpelzellen eingebettet mehr oder weniger von einander entfernt. Auch die später ossificirenden Knorpel der Embryonen und jungen Wirbelthiere bestehen bis an die Ossificationsfläche aus Chondrin gebendem Gewebe. Elastische und sehnige Faserknorpel enthalten Chondrogen zwischen den elastischen oder Sehnen-Fasersträngen. Aus der Cornea endlich erhält man beim Kochen einen dem Chondrin sehr ähnlichen Körper.

Das Chondrogen erscheint als ungeformte, höchstens feinpunktirte, elastische, brüchige und durchscheinende dem Opal ähnliche Masse, quillt vorher getrocknet nur wenig in Wasser auf, aber nur etwa halb so stark in Essigsäure. Durch Kochen mit Wasser wird es nur langsam zu einer stark opalescirenden Flüssigkeit gelöst, welche beim Erkalten gelatinirt. Diese Flüssigkeit enthält das Chondrin, welches aus der warmen Lösung durch Essigsäure bei Abwesenheit von Salzen der Alkalien oder alkalischen Erden gefällt wird. Dieser Niederschlag ist unlöslich in überschüssiger Essigsäure, wird aber beim Zusatze irgend eines Alkalisalzes leicht in Lösung übergeführt. Auch durch sehr verdünnte Mineralsäuren wird das Chondrin gefällt, aber durch sehr geringen Ueberschuss der Säure wieder gelöst. Ebenso wird der Niederschlag, welchen Alaun in Chondrinlösung erzeugt, durch geringen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder aufgelöst. Ausserdem wird Chondrin durch essigsaures Bleioxyd, durch salpetersaures Silberoxyd oder durch Chlorwasser gefällt, diese Niederschläge sind noch nicht hinreichend untersucht; nur unvollständige Fällung bewirkt Quecksilberchlorid. Eine Chondrinlösung frisch bereitet gelatinirt noch bei grosser Verdünnung beim Erkalten, die Gelatine ist in kaltem Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkalien, auch in Aetzammoniak. In Alkohol oder Aether ist das Chondrin nicht löslich. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser

wird es in eine im kalten Wasser lösliche Modifikation übergeführt, die sich gegen Essigsäure und andere Säuren wie das gelatinirende Chondrin verhält. Sowohl die einfache wässrige als auch die alkalische Lösung des Chondrin zeigen Circumpolarisation, und zwar ist die spec. Drehung für gelbes Licht für die mit ein Paar Tropfen Natronlauge versetzte Lösung = — 213,°5, für die mit grossem Ueberschusse von Aetznatron versetzte Lösung = — 552,°0 gefunden; die letztere spec. Drehung vermindert sich, wenn man der Lösung Wasser hinzufügt*).

Erhitzt man Knorpel oder Chondrin mit concentrirter Salzsäure, so spaltet sich das Chondrin in Chondroglycose und stickstoffhaltige Zersetzungsproducte**), die gleiche Zersetzung wenigstens Spaltung unter Produktion vom Knorpelzucker tritt durch Einwirkung des Magensaftes bei Blutwärme ein***).

Durch Kochen mit Alkalien oder verdünnter Schwefelsäure, ebenso durch Fäulniss zerlegt sich Chondrin unter Bildung von Leucin.

Das Chondrin unterscheidet sich durch sein Verhalten zu kochendem Wasser, zu Essigsäure und Alkalisalzen sehr wesentlich von den Eiweissstoffen, von Schleim und Glutin. Während Eiweissstoffe durch Essigsäure gelöst, durch zugesetzte Alkalisalze aber beim Erwärmen gefällt werden, Schleim durch Essigsäure gefällt und durch Alkalisalze nicht wiedergelöst wird, zeigt das Chondrin Fällung durch Essigsäure und Lösung des Niederschlags durch Alkalisalze. Glutin wird durch Essigsäure nicht gefällt, ist daher leicht von Chondrin zu unterscheiden. Da sowohl Chondrin als Glutin eine nach dem Erkalten nicht gelatinirende Modifikation bilden, so ist durchaus nicht auf Abwesenheit beider zu schliessen, wenn man selbst bei hinlänglicher Concentration der zu untersuchenden Flüssigkeit kein Gelatiniren wahrnimmt. Der Nachweis des Chondrogens beruht auf der Darstellung des Chondrins aus demselben durch Kochen mit Wasser. Vollständig getrocknetes Chondrin löst sich sehr schwer wieder in Wasser auf.

### Cerebrin $C_{17}H_{33}NO_3$(?)

120. Unter den Namen Cerebrote, Cerebrinsäure u. s. w. sind früher Substanzen, aus dem Gehirn dargestellt, beschrieben, die im Wesentlichen aus Cerebrin bestanden. Von W. Mueller†) wurde das Cerebrin zuerst

*) de Bary Physiol. chem. Untersuchungen über Eiweisskörper u. Leimstoffe. Inaug. Diss. Tübingen. 1864. S. 28.

**) Boedecker Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 117; de Bary a. a. O.

***) Meissner Zeitschr. f. ration. Med. Bd. 14.

†) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 105. p. 361.

reiner dargestellt, und nach seinen Analysen, welche im Mittel C 68,45; H 11,2; N 4,50; O 15,85 ergaben, hat MUELLER die obige Formel berechnet. Da nach LIEBREICHS*) und DIAKONOWS**) Untersuchungen das Cerebrin ein Glucosid ist, müsste die Formel mindestens verdoppelt werden.

Mit Sicherheit kennt man das Cerebrin nur als einen wesentlichen Bestandtheil des Nervenmarkes und der Eiterkörperchen, doch wird sich bei genauerer Nachforschung wohl auch weitere Verbreitung ergeben. Aus dem Gehirne stellt man es am Zweckmässigsten nach folgendem Verfahren dar. Die von Häuten und Gefässen möglichst befreite, oberflächlich mit Wasser gewaschene und zum Brei zerriebene Hirnmasse wird mit Weingeist im grossen Ueberschuss versetzt und einige Tage unter öfterem Umrühren stehen gelassen. Die dann abgegossene kalt spirituöse Lösung enthält fast kein Cerebrin, kann aber zur Darstellung von Lecithin oder Neurin verwendet werden. Der Gehirnrückstand wird abermals möglichst zerrieben und so oft mit grösseren Portionen Aether extrahirt, als dieser noch wesentliche Quantitäten von Cholesterin und Lecithin aufnimmt. Der jetzt bleibende Rückstand wird mehrmals heiss mit Alkohol ausgezogen und heiss filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich lecithinhaltiges Cerebrin aus; dasselbe wird abfiltrirt mit kaltem Aether gewaschen, dann mit Barytwasser eine Stunde gekocht, durch Kohlensäure der Barytüberschuss gefällt, filtrirt, mit Wasser, zuletzt mit Spiritus kalt gewaschen. Durch heissen Alkohol wird dann aus dem Rückstande das Cerebrin ausgezogen, heiss filtrirt und nach der Ausscheidung beim Erkalten nochmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt, endlich mit Aether gewaschen und bei mässiger Temperatur getrocknet.

Auf diese Weise dargestellt bildet das Cerebrin ein leichtes weisses, sehr hygroskopisches Pulver, welches beim Erhitzen über 80° gebräunt wird, beim stärkeren Erhitzen schmilzt, sich unter Aufschäumen zerlegt und an der Luft mit stark leuchtender Flamme brennt. In kaltem Wasser quillt es langsam, schnell beim Erwärmen damit zur kleisterartigen Masse; in kaltem Alkohol oder Aether ist es unlöslich, in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich. Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder mit Barytwasser zersetzt das Cerebrin nur sehr langsam und unvollkommen, dagegen wird es beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren leicht in eine zuckerähnliche linksdrehende nicht gährungsfähige Substanz, und andere nicht näher untersuchte Stoffe gespalten. Mit concen-

---

*) LIEBREICH VIRCHOW Arch. Bd. 39. 1867.

**) DIAKONOW Centralbl. f. d. med. Wiss. 1868. No. 7.

trirter Schwefelsäure giebt es eine schön purpurfarbige ölige Masse, die allmälig braun und schwarz wird.

Zum Nachweis des Cerebrin kann nur seine Darstellungsmethode benutzt werden; die Löslichkeit in heissem absoluten Alkohol, Ausscheidung beim Erkalten, seine Unveränderlichkeit beim Kochen mit Barytwasser lassen es unterscheiden und trennen von andern gleichfalls mit Wasser stärkeartig quellenden Substanzen, besonders dem es stets begleitenden Lecithin.

Otto erhielt durch Behandlung der Hirnmasse mit essigsaurem Blei, dann mit warmem Alkohol u. s. w. eine Substanz, die dem Mueller'schen Cerebrin im Verhalten ähnlich aber stickstofffrei war (vergl. hierüber sowie bezüglich der Arbeiten von Koehler über Myelomargarin u. s. w. unter die Paragraphen betreffend die Untersuchung von Gehirn und Nerven); das Cerebrin Mueller's ist ohne Zweifel keine reine Substanz.

### Chitin $C_9H_{15}NO_6$.

121. Wenn man auch die Ausbreitung des Vorkommens von Chitin noch nicht kennt, ist es doch unzweifelhaft, dass bei den Articulaten das Chitin den organischen Theil des Panzers und des innern Gerüstes dieser Thiere bildet, bei Wirbelthieren ist es noch nirgends gefunden.

Man stellt das Chitin dar durch längeres Kochen von zerstückelten Insecten (z. B. Maikäfer) mit Natronlauge, bis die Theile farblos geworden sind, Auswaschen des Rückstandes mit Wasser, verdünnten Säuren, endlich mit kochendem Alkohol und Aether. Aus Krebspanzern erhält man es auf gleiche Weise, nachdem vorher die Kalksalze durch verdünnte Salzsäure ausgezogen und durch sorgfältiges Waschen mit Wasser entfernt sind. Man erhält das Chitin ganz in der Form der Theile, welche aus Chitin bestehen; man kennt dafür kein Lösungsmittel, welches nicht Zerlegung zugleich herbeiführte. Durch verdünnte Säuren wird es nicht bemerkbar angegriffen, trägt man es aber trocken in concentrirte Schwefelsäure ein, so löst es sich auf und lässt man diese Lösung in kochendes Wasser tropfen und erhält noch einige Zeit im Kochen, so findet sich in dieser Flüssigkeit nachher gährungsfähiger Traubenzucker, daneben bildet sich Ammoniak. Auch in concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure löst sich das Chitin, wird aber beim Neutralisiren mit Ammoniak nicht wieder gefällt; Gerbsäure erzeugt in dieser neutralen Flüssigkeit einen flockigen Niederschlag. Beim Erhitzen zersetzt sich das Chitin unter Verkohlen ohne vorheriges Schmelzen und Aufblähen.

Der Nachweis des Chitin würde sich an die angegebene Darstellung und Eigenschaften zu halten haben.

### Hyalin.

122. Die Substanz, aus welcher die Mutterblasen der Echinococcen, die sich oft in der Leber ansiedeln, bestehen und die ich vorläufig Hyalin nennen will, da ihr LUECKE*), der sie zuerst genauer untersuchte, keinen Namen gegeben hat, findet sich nur in diesen Gebilden und zwar in den jüngeren, trübe durchscheinenden Blasenhäuten mit etwa 16 pCt. schwefelsauren, phosphorsauren und kohlensauren Kalksalzen imprägnirt, in den älteren durchsichtigeren ziemlich aschfrei.

Die Analyse der Substanz der jüngeren Blasen hat C44,1 H6,7 N4,5 O44,7, die der älteren C45,3 H6,5 N5,2 O43,0 im Mittel, ergeben.

Das Hyalin stellt eine opalisirend durchsichtige Substanz dar, welche in Wasser oder Alkohol unlöslich ist, elastische, aber leicht zerreissliche, structurlose Häute bildet, welche sich in Wasser bei 150° zur klaren Flüssigkeit lösen, wenn sie von den älteren Blasen der abgestorbenen Echinococcen herstammen. Diese Lösung wird durch Alkohol, neutrales oder basisch-essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt, während durch Chlorwasser, Gerbsäure, Ferrocyankalium und Essigsäure, salpetersaures Silberoxyd oder Quecksilberchlorid kein Niederschlag entsteht. In Kali- oder Natronlauge lösen sich die Häute nur sehr allmälig und unvollständig, in Essigsäure gar nicht, in verdünnten Mineralsäuren unvollständig, in concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure beim Kochen. Die Substanz der jungen Blasen giebt etwas andere Reaction, die auf einem Gehalte derselben an einem Eiweisskörper im Wesentlichen zu beruhen scheinen.

Sowohl beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure als auch beim Stehenlassen nach dem Trocknen und Pulverisiren mit concentrirter Schwefelsäure und nachheriges Eintragen in kochendes Wasser geben die Häute der alten sowie der jungen Blasen Traubenzucker und nicht näher bekannte Nhaltige Spaltungsproducte. Man erhält daraus bis 50 pCt. des angewandten Hyalin an rechtsdrehendem, direct gährungsfähigem Zucker. Diese Spaltung unter Bildung von Traubenzucker hat das Hyalin mit dem Chitin gemein, welches letztere sich durch Unlöslichkeit in kochendem Wasser, Unveränderlichkeit beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, sowie etwas höheren C und Ngehalt von jenem Stoffe unterscheidet.

---

*) Arch. f. path. Anat. Bd. 19. S. 189.

## Farbstoffe.

### Haematin $C_{34}H_{34}N_4FeO_5$(?).

123. Das Haematin ist nur als Zersetzungsprodukt des Haemoglobin oder Blutfarbstoffs bekannt, findet sich als solches im Organismus selten in alten Blutextravasaten und im Darmkanale, wo es durch die Einwirkung des Magensaftes auf ausgetretenes Blut oder auf den Blutfarbstoff in Speisen gebildet wird oder wohin das Haematin in den Speisen bereits präformirt gelangt. Es findet sich daher auch bei Fleischnahrung stets in den Fäces. Auch der Harn kann Haematin enthalten z. B. bei Arsenwasserstoffvergiftung.

Die Reindarstellung des Haematin hat bedeutende Schwierigkeit zu überwinden. Frei von Fetten, Cholesterin und Eiweissstoffen erhält man es vielleicht 1) durch Schütteln von defibrinirtem Blut mit Aether, Zusatz von starker Essigsäure, wiederholtes Schütteln, Abgiessen und Filtriren der dunkelbraunen ätherischen Lösung sofort nachdem sie sich abgeschieden hat, Stehenlassen, Abfiltriren des ausfallenden Niederschlags und Waschen desselben mit Aether, Alkohol und Wasser.

2) Durch Fällen von Blut mit überschüssigem kalten Weingeist, Kochen des abfiltrirten Niederschlags mit schwefelsäurehaltigem Alkohol, Stehenlassen der heiss filtrirten Lösung und Waschen des an den Glaswänden sich niederschlagenden schwefelsauren Haematin mit Wasser und dann mit etwas Alkohol und Aether.

Jedenfalls sind diese Methoden zur Gewinnung des Haematin weniger geeignet als die Darstellung desselben aus den Haeminkrystallen (vergl. folg. §.). Die mit starker Essigsäure gekochten, mit viel Wasser endlich mit Alkohol und Aether gewaschenen Haeminkrystalle werden in äusserst verdünnter reiner Kalilauge gelöst, die filtrirte Lösung mit verdünnter Salzsäure gefällt und mit heissem Wasser der flockige braune Niederschlag gewaschen, bis das ablaufende Wasser durch salpetersaures Silber keine Trübung mehr giebt (es ist langes Auswaschen hierzu erforderlich). Das Haematin wird dann erst bei mässiger Wärme, endlich bei 120° bis 150° getrocknet.

Das so erhaltene Haematin besitzt blauschwarze Farbe und lebhaften Metallglanz, ist nicht erkennbar krystallisirt, giebt aber sowie manches in Glanz und Farbe ihm ähnliche Rothgiltigerz einen braunen Strich auf Porzellan und fein pulverisirt ein dunkelbraunes Pulver, ist somit pleochromatisch. Es kann auf 180° erhitzt werden, ohne dass er sich zersetzt, stark erhitzt verkohlt oder verglimmt es ohne sich aufzublähen unter Entwickelung von Blausäure und lässt in der Form seiner Stücke, die zum Versuche verwendet wurden, ein Scelett von reinem (auch

manganfreiem) Eisenoxyd (12,6 pCt. des Haematin betragend) zurück. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, sehr wenig löslich in Eisessig, besonders in der Wärme. In säurehaltigem Alkohol löst es sich leicht auf, gar nicht in wässrigen säurehaltigen Flüssigkeiten; es löst sich ferner in allen Alkalilösungen, auch sehr verdünnten, selbst in Alkohol beim Zusammenschütteln mit kohlensaurem Alkali. Die alkalischen Lösungen erscheinen in dickern Schichten in durchfallendem Lichte schön roth, in dünner Schicht olivengrün, die sauren Lösungen in jeder Dicke der Schicht braun gefärbt. Beide Lösungen absorbiren am Wenigsten das äusserste Roth im Spectrum des Sonnen- oder Lampenlichtes bis etwa zur Spectrallinie B, am stärksten wie es scheint das violette Licht. Bis zu einer Concentration von 0,015 grm. Haematin in 100 Ccm. Lösung zeigt dieselbe bei einer Dicke der Flüssigkeitsschicht von 1 Cm. einen schlecht begrenzten Absorptionsstreifen zwischen den Linien C und D, letzterer Linie anliegend; in schwefelsäurehaltigem Alkohol gelöst vor den Spectralapparat gebracht giebt das Haematin einen Absorptionsstreifen nahe bei C zwischen dieser Linie und D, ein anderer weniger scharf begrenzter viel breiterer und bei weiterer Verdünnung etwas früher verschwindender findet sich zwischen D und F. Dieser letztere Streif zerlegt sich bei vorsichtiger Verdünnung der Flüssigkeit zunächst in zwei ungleich dunkle Bänder; das neben F befindliche ist dunkler, der hellste Zwischenraum zwischen E und b. Ein sehr schmaler schwacher Streif erscheint bei gewisser Verdünnung zwischen D und E, dicht neben D. Durch Behandlung mit Schwefelammonium oder einer ammoniakalischen Lösung von weinsaurem Zinnoxydul oder andern Reductionsmitteln, verändert die Haematinlösung ihre Farbe und zeigt bei der Spectraluntersuchung einen dunklen, schmalen, ziemlich scharf begrenzten Absorptionsstreifen zwischen D und E der ersteren Linien etwas näher und einen blasseren Streifen, welcher die Linien E und b einschliesst.

Fügt man zu einer alkalischen Haematinlösung Cyankalium, so wird die Lösung durchsichtiger rothbraun, absorbirt am schwächsten das Licht zu beiden Seiten der Linie C des Sonnenspectrum und zeigt beim Verdünnen einen schlecht begrenzten Absorptionsstreifen zwischen D und E.

Die Spectra des Haematin in diesen verschiedenen Lösungen sind in §. 152 im Holzschnitt dargestellt im Vergleiche mit den Spectren des Haemoglobins.

Alkalische Lösungen von Haematin werden durch Kalk oder Barytsalze in rothbraunen Flecken gefällt, auch Niederschläge von phosphorsaurem Kalk nehmen Haematin aus Lösungen in sich auf. Auf dieser letzteren Eigenschaft beruht eine Methode des Nachweises von Blut im

Harne. Enthält der Harn Blutfarbstoff, so giebt er mit Aetzalkali erwärmt einen häematinhaltigen und daher rothgefärbten Niederschlag von phosphorsaurem Kalk. In ammoniakalischer Lösung scheint das Haematin allmälige Veränderung zu erleiden; auch beim Trocknen einer solchen Lösung bei 100° wird Ammoniak hartnäckig zurückgehalten in einer Verbindung, die sich in Wasser sehr leicht auflöst. Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge erleidet dagegen das Haematin keine bemerkbare Aenderung, beim Schmelzen mit Kali entweicht Ammoniak, doch geht die Zerlegung sehr langsam vor sich. Auch durch Erhitzen mit starker Salzsäure wird das Haematin nicht zersetzt, verdünnte Salpetersäure greift es auch beim Kochen schwer an, sehr schnell wird es unter Entfärbung zersetzt, wenn Chlor in seine alkalische Lösung eingeleitet wird. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich zu einer dunkelrothen Flüssigkeit ohne Gasentwickelung, wird diese Lösung in Wasser eingetragen, so wird ein eisenfreier Körper gefällt, der in Alkalien leicht löslich und in manchen Eigenschaften dem Haematin ähnlich ist, bei der Spectraluntersuchung jedoch sich sehr sicher von letzterem unterscheiden lässt. Die Spectra, welche dies eisenfreie Haematin in Flüssigkeiten nachweist, sind in §. 154. abgebildet. Hinsichtlich des Nachweises des Haematin in Flüssigkeiten und Niederschlägen vergl. Nachweis des Haemoglobin §. 154.

### Salzsaures Haematin oder Haemin $C_{34}H_{34}N_4FeO_5$, HCl.

124. Die TEICHMANN'schen Haeminkrystalle erhält man durch Kochen einiger Tropfen Blut im Probirglase mit überschüssiger sehr starker Essigsäure im Kleinen oder durch Eindampfen eines Tropfen Blut mit mehreren Tropfen Eisessig auf dem Wasserbade; man gewinnt auf diese Weise Objecte für den mikroskopischen Nachweis des Blutfarbstoffs. Im grösseren Maasstabe stellt man am zweckmässigsten nach folgendem Verfahren ziemlich reine Haeminkrystalle dar: Defibrinirtes Blut irgend eines Thieres wird mit grossem Ueberschuss einer vorher bereiteten Mischung von 1 Vol. gesättigter Kochsalzlösung und 10 bis 20 Vol. Wasser gemischt 24 Stunden stehen gelassen, vom Niederschlag die Flüssigkeit abgegossen, der Blutkörperchenbrei mit Wasser in einen Kolben gebracht und mit dem halben Volumen Aether geschüttelt, die Aetherlösung nach einiger Zeit der Ruhe abgehoben, die wässrige Lösung des Blutfarbstoff etc. filtrirt und in flachen Schalen bei gewöhnlicher Temperatur zum Syrup verdunsten lassen. Der letztere mit dem 10- bis 20fachen Vol. Eisessig gut zusammengeschüttelt und im Kolben auf dem Wasserbade eine bis zwei Stunden erhitzt.

Die Krystalle bilden sich meist schon bei mässigem Erwärmen, doch ist längeres Erhitzen zur vollständigen Ausfällung der Krystalle und Lösung der Eiweissstoffe (die jedoch nie vollständig ist) nöthig. Die Masse wird dann in ein grosses Becherglas ausgegossen und mit dem mehrfachen Volumen Wasser gemischt mehre Tage stehen gelassen, der auf dem Boden abgesetzte Krystallbrei noch mehrmals mit Wasser gewaschen, mit starker Essigsäure ausgekocht, so lange sich noch Spuren gequollener Eiweissstoffe beigemengt zeigen, wieder mit Wasser gewaschen, dann erst auf's Filter gebracht und mit Alkohol, endlich mit Aether gewaschen. Man erhält auch Haeminkrystalle durch Erwärmen von Haematinlösung in schwefelsäurehaltigem Weingeist nach Zusatz von etwas Wasser und wenig Kochsalz.

Man kann die Krystalle noch umkrystallisiren nach folgendem von Gwosdew*) angegebenen Verfahren: Man löst die Krystalle in absolutem Alkohol, der mit gepulvertem kohlensauren Kali unter öfterem Umschütteln einige Zeit gestanden hat, filtrirt, wenn nöthig, mischt die Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser, säuert mit Essigsäure an und filtrirt den flockigen Niederschlag ab, bringt ihn noch feucht mit sehr wenig Kochsalz in Eisessig, erhitzt auf dem Wasserbade einige Zeit, sammelt die Krystalle auf einem Filter und wäscht mit Wasser gut aus. Durch dies Umkrystallisiren können einige Verunreinigungen wohl entfernt werden, dafür erhält man aber gewöhnlich ein Gemenge von Haeminkrystallen mit Haematin; auch wenn man Haeminkrystalle, ausgetrocknete Blute oder Blutfarbstoff darstellt, erhält man mit Haematin vereinigte Krystalle.

Die nach dem oben angegebenen Verfahren dargestellten Haematinkrystalle bilden ein seideglänzendes Krystallpulver von der blauschwarzen Farbe und dem Metallglanze des Haematin. Die Krystalle sind meist kaum durch die Loupe einzeln erkennbar, sind oft lang gezogene rhombische Plättchen im durchfallenden Lichte von brauner Farbe, völlig unlöslich in Wasser, in heissem Alkohol oder Aether kaum löslich, dagegen wie das Haematin sehr leicht löslich in Alkalilauge, auch den verdünntesten kohlensauren Alkalien und in säurehaltigem Alkohol. Alle diese Lösungen zeigen das Verhalten der Haematinlösungen, enthalten auch Haematin neben Salzsäure. Reibt man Haeminkrystalle mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, so entwickelt sich Salzsäure. Der Chlorgehalt des Haemin beträgt 5,29 pCt.; beim Auflösen desselben in verdünnten Alkalilaugen verbindet sich das Chlor mit dem

*) Gwosdew Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. 1866. Bd. 53. 11. Mai.

Alkalimetall und kann nach Ausfällung des Haematin mit Salpetersäure durch Silberlösung bestimmt werden, das Haemin ist also eine salzartige Verbindung von Salzsäure mit Haematin, die in der Eisessiglösung des Blutes bei Gegenwart von Chlornatrium sich bilden kann wegen ihrer Unlöslichkeit in Eisessig. Beim Erhitzen bleiben die Krystalle unverändert bis gegen 200°, an der Luft stärker erhitzt verglimmen sie unter Entwickelung von Blausäure und Hinterlassung eines Sceletts von Eisenoxyd.

## Braune und schwarze Pigmente, Melanin.

125. Mehr oder weniger dunkle braune bis ganz schwarze Pigmente finden sich in der Chorioidea und nuvea des Auges, dem rete Malpighi vieler Thiere und des Menschen, besonders bei Negern, in den Haaren und Federn, der Haut von Reptilien und Fischen, dem Horne, Fischbein, in den Pigmentzellen an serösen Häuten, bei Fröschen, Schlangen u. s. w. Fast bei allen erwachsenen Menschen findet sich mehr oder weniger reichlich ein schwarzer Farbstoff in Lungen und Bronchialdrüsen, und meist zeigt es sich bei Sectionen in denjenigen Organen als schiefergraue Färbung, welche längere Zeit entzündet waren, ebenso in den Lymphdrüsen, welche von diesen Organen Lymphe empfangen. In melanotischen Carcinomen finden sich schwarze Pigmente oft in grossen Massen abgelagert. Für sehr viele dieser Pigmente ist der genetische Zusammenhang mit dem Haematin und Haemoglobin unzweifelhaft aber nur aus anatomischen Gründen, für andere ist er durchaus nicht nachzuweisen und chemisch ist er in keiner Weise bis jetzt zu erklären.

Diese sämmtlichen Pigmente sind amorph, bilden kleinere oder grössere Körnchen, die oft im Zellensafte suspendirt lebhafte Molecularbewegung zeigen. Sie sind unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, ebenso in Säuren. Nur die braunen Farbstoffe lösen sich theilweise oder ganz in Kalilauge beim Kochen, die schwarzen bleiben meist ungelöst, sind aber so feinkörnig, dass es schwer ist, sie durch Filtration zu gewinnen.

Die Pigmente der Augen, der Haut, der melanotischen Carcinome der Haare, Federn, Fischbein u. s. w. werden schnell zerstört, wenn sie in Alkalilauge gelöst oder suspendirt mit Chlor behandelt werden, in den Lungen und Bronchialdrüsen von Menschen findet sich dagegen zuweilen ein Körper, der bei völlig schwarzer Farbe und Unlöslichkeit in Kalilauge von Chlor nicht angegriffen wird, also wohl Kohle ist, da man diese Eigenschaft fast an keinem anderen organischen Körper kennt. Dieser Stoff ist in sehr feinen Körnchen in diesen Geweben eingelagert, doch finden sich zuweilen in den Lungen Splitter von Holz-

kohle, welche durch die Respiration dahin gelangt sind und welche durch das Mikroskop gut unterschieden werden können.

Concentrirte Salpetersäure greift die schwarzen Pigmente meist sehr langsam an.

Ihre Zusammensetzung wurde gefunden in Procenten:

| | | C | H | N | O | Asche |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Von Scherer*) | Pigment der Chorioidera | 58,28 | 5,92 | 13,77 | 22,03 | |
| „ Rosow | „ „ „ | 54,00 | 5,30 | 10,10 | 30,0 | 0,6 |
| „ Dressler**) | melanotisches Carcinom | 51,73 | 5,07 | 13,24 | 29,96 | (1,47) |
| „ Heintz***) | „ „ „ | 53,44 | 4,02 | 7,10 | 35,44. | |

Die Pigmente der Avertebraten sind noch wenig untersucht, unter ihnen ist die Sepie der Tintenfische analysirt und von Hosaeus†) nach Abzug der Asche von der Zusammensetzung C 44,2, H 3,3 N 9,9 O 42,6 pCt. gefunden. Nach Schwarzenbach††) enthält jedoch die Sepie neben Farbstoff noch einen Schleimstoff, und zwar in 100 Theilen trockener Substanz 4,6 pCt. neben 14,7 pCt. Asche und 80,63 pCt. Pigment. Dies letztere ist nach Schwarzenbach unlöslich in Ammoniak und wird von Chlorkalk langsam entfärbt.

Dass diese geschilderten Farbstoffe sehr verschiedener Natur sind, ergiebt sich aus ihrem verschiedenen chemischen Verhalten; die Verschiedenheit der Zusammensetzung kann ihre Ursache in der Differenz der Farbstoffe an sich oder in der Verunreinigung derselben durch andere Stoffe haben.

Hinsichtlich schwarzer Stoffe, die aus dem Harne gewonnen sind, vergl. die Farbstoffe des Harns. Die Unterscheidung der oben genannten Stoffe von den Blut- und Gallenfarbstoffen ist sehr leicht durch ihr so verschiedenes Verhalten gegen die bezeichneten Reagentien; ihre Unterscheidung von Holzkohlen-, Steinkohlen-, Braunkohlenstaub würde nur mikroskopisch möglich sein.

## Gallenfarbstoffe.

### Bilirubin $C_{16}H_{18}N_2O_3$.

126. Das Bilirubin im Wesentlichen übereinstimmend mit den früher als Cholepyrrhin, Biliphäin bezeichneten Körpern findet sich am

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 40. S. 63.

**) Prager Vierteljahrsschr. Bd. 88. S. 9. 1865.

***) Virchow Arch. Bd. 3. S. 477.

†) Arch. d. Pharm. (2) Bd. 120. S. 27. 1864.

††) Kopp Jahresber. über d. Fortschr. d. Chemie 1862. S. 539.

reichlichsten an Kalk gebunden in den Gallensteinen, in geringer Menge und im freien Zustande auch in der Galle von Menschen, Hunden, Katzen und anderen Fleischfressern. Es ist ferner das Bilirubin unzweifelhaft derjenige Körper, welcher die in alten Blutextravasaten in den verschiedenen Körpertheilen aufgefundenen mikroskopischen Haematoidinkrystalle meistens bildet.*) Es findet sich ferner Bilirubin zuweilen in Cystenflüssigkeiten, z. B. der mamma, der Strumacysten, ist auch im icterischen Harne meist nachzuweisen, fehlt endlich wohl nie im Dünndarminhalte.

Die Abstammung des Bilirubin vom Blutfarbstoff ist nach seinen physiologischen Verhältnissen kaum zu bezweifeln, nach seiner chemischen Zusammensetzung wahrscheinlich, doch ist es künstlich aus demselben noch nicht dargestellt.

Aus Gallensteinen wird das Bilirubin nach STAEDELER's**) Vorschrift erhalten durch Extraction des Pulvers derselben mit Aether, so lange etwas gelöst wird, Ausziehen des Rückstandes erst mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure, Lösen des ausgewaschenen Rückstandes in heissem Chloroform, Abdestilliren des Chloroform vom filtrirten Auszuge, Behandlung des Rückstandes mit absolutem Alkohol und Aether. Man löst zur Reinigung das so erhaltene Bilirubin wieder in wenig Chloroform, verdunstet bis zur beginnenden Abscheidung des Bilirubin und fällt nun durch Weingeist. Man erhält auf diese Weise das Bilirubin als amorphes orangefarbiges Pulver, dem Schwefelantimon ähnlich in der Farbe.

Aus der Chloroformlösung scheidet sich Bilirubin beim Verdunsten des Lösungsmittels in schöner ausgebildeten rhombischen Tafeln und Prismen ab, wenn die Lösung Cholesterin u. s. w. enthält, als wenn das Bilirubin bereits gereinigt ist. Es ist völlig unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether, etwas löslicher in Alkohol, leichter in Chloroform, besonders beim Erwärmen, weniger in Benzol oder Schwefelkohlenstoff, Amylalkohol, Glycerin; alle diese Lösungen haben gelbe bis bräunlichrothe Farbe. In einer 1,5 Cm. dicken Schicht ist noch bei

*) STAEDELER und HOLM haben sich kürzlich entschieden gegen die Identität der Haematoidinkrystalle und des Bilirubin ausgesprochen, aber gewiss mit Unrecht; freilich ist es nicht selten, dass sich in Blutextravasaten Krystalle finden von rhomboedrischer Form, welche das Verhalten des Lutein, vergl. §. 132., zeigen, dass aber Bilirubin in Blutextravasaten oft sogar reichlich enthalten ist und auch als Haematoidinkrystalle abgeschieden, davon kann man sich durch die von STAEDELER selbst hervorgehobenen Unterscheidungsmerkmale beider Körper gut überzeugen. Haematoidin ist sonach kein chemischer Begriff.

**) G. STAEDELER: Ueber die Farbstoffe der Galle. Vierteljahrschr. d. naturf. Gesellsch. in Zürich Bd. 8. 1863.

500,000facher Verdünnung gelbliche Färbung zu erkennen. In alkalischen Flüssigkeiten löst es sich leicht auf und wird, so weit es nicht zersetzt ist, durch Salzsäure aus diesen Lösungen unverändert wieder abgeschieden. Bilirubin verbindet sich auch mit Basen; die Natronverbindung kann durch concentrirte Natronlauge aus der concentrirten wässrigen Lösung ausgefällt werden; die Kalkverbindung wird durch Fällung ammoniakalischer Bilirubinlösung mit Chlorcalcium als rostfarbiger flockiger Niederschlag erhalten, der über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet metallisch glänzend dunkelgrün erscheint, zerrieben ein dunkelbraunes Pulver darstellt; er besteht aus $C_{16}H_{17}CaN_2O_3$. Diese Verbindung ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform. Da auch die Alkaliverbindungen in Chloroform unlöslich sind, kann man einer Chloroformlösung das Bilirubin durch verdünnte Alkalilauge entziehen. Ebenso wie durch Chlorcalcium kann man auch durch Chlorbarium, Bleizucker, Bleiessig und salpetersaures Silber eine ammoniakalische Bilirubinlösung fällen; die so erhaltene Silberverbindung bildet bräunlichviolette Flocken. Auch in der Siedehitze wird Silberoxyd durch Bilirubin nicht reducirt.

Ausser diesen Ergebnissen der Untersuchungen von STAEDELER sind noch von MALY*) und von THUDICHUM**) solche veröffentlicht, von denen die Resultate MALY's Bestätigung der Untersuchungen STAEDELER's geben, während die Angaben THUDICHUM's sehr erheblich abweichen. Es würde hier zu weit führen, die Resultate THUDICHUM's ausführlich zu schildern; nach den Analysen zahlreicher Verbindungen des Bilirubin mit Basen giebt er dem Bilirubin die Formel $C_9H_9NO_2$.

Vermischt man eine alkalische Lösung von Bilirubin mit nicht zu verdünnter Salpetersäure, die ein wenig Untersalpetersäure enthält (wie dies gewöhnlich der Fall ist), so geht die Farbe der Flüssigkeit zunächst in Grün, dann in Blau***), Violett, Roth und endlich in Gelb über. Diese Reaction ist so empfindlich, dass sie bis zur 70—80,000-fachen Verdünnung noch erkennbar ist.

---

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 104. S. 28. 1868.

**) Ebendas. Bd. 104. S. 193. 1868.

***) STAEDELER hat diesen blauen Körper isolirt, indem er in eine nicht zu verdünnte ammoniakalische Bilirubinlösung tropfenweise concentrirte Salpetersäure, der etwas Untersalpetersäure zugesetzt war, hinzufügte, von Zeit zu Zeit mit Ammoniak nahezu neutralisirte und den grünen flockigen Niederschlag, der allmälig blau wurde, mit Wasser wusch, dann mit Weingeist den beigemengten grünen Farbstoff entzog. STAEDELER bringt den erhaltenen blauschwarzen Körper in Zusammenhang mit dem Indigogehalte des Harns. STAEDELER a. a. O. S. 12.

In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich Bilirubin zu einer bräunlichen Flüssigkeit, trägt man diese Lösung in Wasser ein, so erhält man dunkelgrüne Flocken, die sich in Weingeist mit prächtig violetter Farbe lösen. Durch Einwirkung von rauchender Salzsäure bilden sich aus Bilirubin beim Kochen gummiartige braune Körper.

Wenn man Bilirubin in alkalischer Lösung auf flachen Tellern der atmosphärischen Luft aussetzt, so wird die Lösung grün durch Bildung von Biliverdin.

### Biliverdin.

127. Nach STAEDELER hat Biliverdin die Zusammensetzung $C_{16}H_{20}N_2O_5$, nach MALY dagegen $C_{16}H_{18}N_2O_4$, nach STAEDELER entsteht es aus dem Bilirubin durch Oxydation und gleichzeitige Aufnahme von Wasser, MALY leugnet letztere nach dem Ergebnisse seiner Analysen. Nach THUDICHUM bildet sich aus dem Bilirubin bei seiner Oxydation Kohlensäure vom gleichen Volumen des aufgenommenen Sauerstoffs, er giebt dem Biliverdin die Formel $C_8H_9NO_2$.

Biliverdin findet sich reichlich in den Rändern der Placenta des Hundes, im icterischen Harne, im Darminhalte, im Erbrochenen mag es vorkommen, ist jedoch nicht entschieden darin nachgewiesen.

Um es aus der Placenta des Hundes zu gewinnen, wäscht man diese zunächst mit Wasser gut aus, extrahirt dann mit einer Mischung von Chloroform und Alkohol, destillirt das Filtrat, zieht den Rückstand mit kaltem Alkohol aus, filtrirt und verdunstet bei mässiger Wärme zur Trockne.

Aus Bilirubin erhält man Biliverdin nach STAEDELER, indem man die alkalische Lösung des ersteren in flachen Gefässen längere Zeit an der Luft stehen lässt, dann mit Salzsäure fällt, mit Wasser wäscht, in Weingeist löst und die filtrirte alkoholische Lösung verdunstet. Nach MALY erhält man es auch durch Behandlung der Chloroformlösung des Bilirubin mit Eisessig oder durch vorsichtiges Eintragen von Bleihyperoxyd in alkalische Bilirubinlösung, bis eine Probe durch Säure grün gefällt wird; man übersättigt schwach mit Essigsäure, wäscht das ausgefällte Biliverdinblei, zerlegt es durch schwefelsäurehaltigen Alkohol und fällt dann das Biliverdin durch Wasser.

Das Biliverdin ist ein amorpher (beim Verdampfen einer Lösung in Eisessig erhält man unvollkommene grün gefärbte rhombische Plättchen mit abgestumpften Ecken) dunkelgrüner, in Wasser, Aether, Chloroform unlöslicher, in Alkohol leicht löslicher Körper. In selbst sehr verdünnten Alkalilaugen wird es gelöst, durch Kalk-, Baryt-, Bleisalze aus dieser Lösung gefällt, ebenso durch Ansäuern der Lösungen.

Durch Salpetersäure wird das Biliverdin in der alkalischen Lösung ebenso verändert wie das Bilirubin; es geht die Farbe der Lösung in Blau, Violett, Roth, endlich in Gelb über. Lässt man alkalische Lösung von Biliverdin längere Zeit stehen, so geht es nach STAEDELER in Biliprasin über; MALY hält die von STAEDELER angegebenen Unterschiede für ungenügend.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich Biliverdin mit grüner Farbe und wird durch Wasser wieder unverändert abgeschieden.

Durch schweflige Säure wird alkalische Lösung von Biliverdin besonders schnell beim Erwärmen gelb gefärbt, und diese Lösung verhält sich gegen Salpetersäure der Bilirubinlösung sehr ähnlich.

### Bilifuscin $C_{16}H_{20}N_2O_4$.

128. Dieser Farbstoff ist in geringer Menge in menschlichen Gallensteinen gefunden.

Man stellt es aus den Gallensteinen nach der §. 126. beschriebenen Methode dar. Mit dem Bilirubin zusammen wird es vom Chloroform ausgezogen und nach Abdestilliren das Chloroform aus dem Rückstande durch Alkohol, welcher das Bilirubin ungelöst lässt, aufgenommen. Man verdunstet dann die alkoholische Lösung zur Trockne, behandelt den Rückstand mit absolutem Aether, welcher fette Säure aufnimmt, dabei aber auch etwas Bilifuscin löst, wäscht den Rückstand einige Male mit Chloroform, um Spuren von Bilirubin zu entfernen, löst in wenig absolutem Alkohol und verdunstet den filtrirten Auszug zur Trockne.

Das Bilifuscin ist eine fast schwarze, glänzende, spröde Substanz, die ein braunes Pulver giebt, sich in Wasser, Aether, Chloroform kaum, in Alkohol leicht mit brauner Farbe löst. In Alkalien löst es sich leicht mit rothbrauner Farbe, und wird durch Salzsäure in braunen Flocken gefällt. Die mit Chlorcalcium versetzte ammoniakalische Lösung giebt braunen flockigen Niederschlag der Kalkverbindung. An der Luft stehen gelassen zersetzt es sich in alkalischer Lösung unter Bildung von Huminsubstanzen.

### Biliprasin $C_{16}H_{22}N_2O_6$.

129. Bis jetzt nur in menschlichen Gallensteinen in geringer Menge von STAEDELER gefunden.

Man stellt es dar, indem man den Rückstand, der nach der Behandlung der gepulverten Gallensteine mit Aether, Wasser, Salzsäure, Chloroform bleibt, mit Alkohol auszieht (vergl. §. 126.), den Auszug

zur Trockne verdunstet, den Rückstand erst mit Aether, dann mit Chloroform behandelt, den jetzt bleibenden Rückstand in wenig kaltem Alkohol löst, filtrirt und die Lösung zur Trockne verdunstet.

Das Biliprasin ist eine fast schwarze, glänzende, spröde Substanz, die ein dunkelgrünes Pulver giebt. Es löst sich nicht in Wasser, Aether, Chloroform, leicht in Alkohol mit rein grüner Farbe, die auf Zusatz von Alkali braun wird. Durch Säuren wird es mit grüner Farbe aus der alkalischen, wässrigen braunen Lösung gefällt. In alkalischer Lösung an der Luft stehen gelassen zersetzt es sich unter Bildung von Huminsubstanzen. Gegen Salpetersäure verhält es sich wie die früher beschriebenen Gallenfarbstoffe.

Es giebt unzweifelhaft noch manche andere Gallenfarbstoffe als die in §. 126. bis 129. beschriebenen, aber sie sind ungenügend bekannt. Von Scherer*) und Staedeler**) sind solche kurz beschrieben; die bedeutenden analytischen und anderen Differenzen, welche die Resultate der Untersuchungen von Thudichum gegenüber denen von Staedeler und Maly zeigen, beruhen vielleicht darauf, dass Thudichum andere Stoffe vor sich hatte.

Leider zeigen die beschriebenen Gallenfarbstoffe keine so charakteristischen Einwirkungen auf das Licht, dass die Spectraluntersuchung zu ihrer Unterscheidung wesentlich behülflich sein könnte; dagegen werden sowohl durch Salpetersäure als auch durch Salzsäure aus mehreren Gallenfarbstoffen Körper gebildet, welche sich bei der Spectraluntersuchung durch gut erkennbare Absorptionsstreifen unterscheiden lassen.

Frische Ochsengalle hat eine grüne Farbe und zeigt im Spectrum bei ziemlich bedeutender Dicke der Flüssigkeit einen Absorptionsstreif zwischen D und E näher an D. Lässt man die Ochsengalle stehen oder nach ihrem Eindampfen den Alkoholauszug des Rückstandes derselben, so erscheinen sie in dünnen Schichten bald grün, in dickeren roth und bei der Spectraluntersuchung bei genügender Verdünnung treten 4 Absorptionsstreifen auf, von denen der erste dicht vor C, der zweite nahe vor D, der dritte nahe hinter D, der vierte nahe vor E erscheint. Der zweite und besonders der dritte sind sehr dunkle gut contourirte Streifen; im Uebrigen ist über diesen Farbstoff, der sich auch in der Schafgalle findet, nichts bekannt.

Die Spetralerscheinungen, welche durch die Stoffe hervorgerufen werden, die zum Theil sehr vorübergehend bei Einwirkung von Salpetersäure auf Bilirubin u. s. w. gebildet werden, sind von M. Jaffé***) beschrieben. Derselbe fand auch eine interessante Uebereinstimmung eines Produkts der Einwirkung von Salzsäure auf einen Farbstoff der menschlichen oder der Hunde-Galle im Spectralverhalten mit einem Farbstoff des Harns. Wenn man nämlich diese Gallen oder deren Alkoholauszug mit verdünnter Salzsäure extrahirt, so erhält man ein rothes bis rothgelbes Filtrat, welches bei passender Verdünnung einen dunklen und scharf begrenzten Absorptionsstreifen zwischen b und F fast genau durch letztere Linie begrenzt erkennen lässt. Macht

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 53. S. 377.

**) Staedeler a. a. O. vergl. §. 126.

***) Centralbl. d. med. Wiss. 1868. No. 16.

man dann die Lösung durch Natronlauge alkalisch, so wird die Farbe der Flüssigkeit gelb, der obige Streifen verschwindet bei der Spectraluntersuchung und es erscheint dafür nach kurzer Zeit ein neuer schmalerer Streifen, welcher auch zwischen b und F, aber ersterer Linie weit näher liegt. Ammoniak wirkt viel schwächer hierbei als Natronlauge. Wird die Lösung wieder angesäuert, so rückt der Streifen wieder nach F hin.

Dieser Farbstoff wird der angesäuerten Lösung durch Chloroform theilweise entzogen und durch Verdunsten des Chloroform als rother Rückstand gewonnen, der in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich ist, durch neutrales und basisches essigsaures Blei sowie durch Chlorcalcium gefällt wird. Die Chloroformlösung weicht im optischen Verhalten etwas von der wässrigen oder alkoholischen ab, indem sie den Absorptionsstreifen ein wenig nach b hin verrückt erscheinen lässt.

Ueber das gleiche Verhalten eines Harnfarbstoffs vergl. §. 131.

## Nachweis der Gallenfarbstoffe.

130. Kommt es darauf an, icterisch aussehende Flüssigkeiten, mögen dieselben Eiweiss enthalten oder nicht, auf Gallenfarbstoffe im Allgemeinen zu prüfen, so ist es am zweckmässigsten, die GMELIN'sche Gallenfarbstoffreaction zur Entscheidung zu benutzen und zwar in folgender Weise: Man giesst in ein Probirglas etwas starke Salpetersäure, die ein wenig Untersalpetersäure enthält und lässt vorsichtig bei schräger Haltung des Probirglases die zu prüfende Flüssigkeit auf die Salpetersäure fliessen. Ohne umzuschütteln lässt man jetzt einige Zeit stehen und sieht von Zeit zu Zeit nach, ob an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten farbige Ringe entstehen, die von oben nach unten die Farben Grün, Blau, Violett, Roth, Gelb in der angegebenen Reihenfolge enthalten. Mit der Zeit nehmen die Ringe der einzelnen Farben an Höhe zu. Um vor Verwechselungen sicher zu sein, hat man bei Harnuntersuchungen besonders darauf zu achten, dass, wenn auch reines Blau fehlt, doch Grün, Violett, Roth, Gelb in dieser Reihenfolge über einander sich zeigen, sowie dass Grün nicht etwa allein neben Gelb oder nur noch Blau zwischen ihnen auftritt, denn das letztere Verhalten zeigt auch jeder Harn mit reichlichem Gehalt an Indican, doch fehlt dann meist das Grün, während diese Farbe durch Einwirkung der Salpetersäure auf Gallenfarbstoff constant und deutlich hervorgerufen wird.*) Ein nicht gallenfarbstoffhaltiger Harn giebt gewöhnlich nur einen braunen, nach unten allmälig heller werdenden Ring an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten. Nie darf man alkoholische Flüssigkeiten mit der Salpetersäure auf Gallenfarbstoff untersuchen, da

*) Die meisten, vielleicht alle Angaben über Vorkommen von Gallenfarbstoff im normalen Harne, besonders von Hunden, beruhen auf Verwechselung von Indigo mit Gallenfarbstoff.

der Alkohol durch reichliche Bildung von Untersalpetersäure eine ähnliche Farbenscala in Ringen über einander hervorruft, auch ohne Anwesenheit von Gallenfarbstoff. Enthält eine Flüssigkeit Blutfarbstoff neben Gallenfarbstoff, so kann man letzteren durch essigsaures Blei fällen, den Niederschlag durch kohlensaures Natron zerlegen, filtriren und im Filtrate mit Salpetersäure auf Gallenfarbstoff untersuchen.

HUPPERT*) hat folgende Gallenfarbstoffprobe angegeben:

Der Harn wird mit Kalkmilch gefällt, von dem auf einem Faltenfilter gesammelten Niederschlage wird eine Portion von der Grösse einer halben Haselnuss in ein Reagensglas gebracht, das letztere zur Hälfte mit Alkohol gefüllt und dann so viel verdünnte Schwefelsäure zugefügt, dass die Flüssigkeit nach dem Umschütteln deutlich sauer reagirt. Man erwärmt dann, filtrirt den entfärbten Niederschlag ab, erhitzt das Filtrat zum Sieden. Enthält der Harn Bilirubin, so wird dies durch den Kalk gefällt, die Kalkverbindung beim Zusatz der Schwefelsäure zerlegt, das Pigment löst sich besonders beim Erwärmen im sauren Alkoholauszuge mit gelblichgrüner Farbe und diese geht beim Kochen in ein prachtvolles Dunkelgrün über und um so schneller, je mehr freie Säure vorhanden; unter Umständen, die nicht näher bekannt sind, nimmt die Flüssigkeit beim fortgesetzten Kochen eine dunkelblaue Farbe an.

### Farbstoffe des Harns.

131. Der Harn von Menschen, Säugethieren und nackten Amphibien hat stets eine mehr oder weniger dunkle gelbe bis braune Farbe, wenn weder Farbstoffe aus der Nahrung herrührend noch solche aus Blut und Galle eine Aenderung der Harnfärbung zufällig oder pathologisch herbeigeführt haben. Den normalen gelben Farbstoff (vielleicht sind es auch mehrere) des Harns, den SIMON Haemaphaeïn genannt, hat man trotz zahlreicher in dieser Richtung angestellter Versuche nicht zu isoliren vermocht. Wenn man auch meistens leicht Verwechselungen mit medicamentösen Stoffen, z. B. des Rhabarbers, der Sennesblätter u. s. w. vermeiden kann, so ist es doch schon deshalb schwierig, jenen Farbstoff zu isoliren, weil der Harn sowohl Stoffe enthält, die durch Alkalien, als auch solche, die durch Säuren unter Braunfärbung zerlegt werden. Erwärmt man Harn mit Alkalien oder Kalkmilch, so zerlegt sich der darin in geringer Menge enthaltene Zucker, wobei braune humusartige Substanzen entstehen, die durch Kalk- oder Bleisalze gefällt, durch

*) Arch. f. Heilk. Bd. 8. S. 351. u. S. 476.

Säuren gelöst werden; versetzt man dagegen Harn mit Säuren, so tritt besonders schnell beim Erwärmen Zerlegung des Indican unter Bildung von Indigroth ein, und da die Zersetzungen der beiden genannten normalen Harnbestandtheile langsam beim Kochen des Harns vor sich gehen, so ist es erklärlich, dass ein eingedampfter und dann wieder auf sein früheres Volumen verdünnter Harn fast stets eine andere und dunklere Farbe angenommen hat, als er vor dem Kochen besass, mochte er alkalisch oder sauer reagiren. Wegen dieser Schwierigkeiten sind wenige der Untersuchungen, die bis jetzt über Harnfarbstoffe angestellt sind, auch nur einigermassen brauchbar und alle mangelhaft.

Harley*) hat nach einer umständlichen Methode einen offenbar sehr unreinen Farbstoff, den er Urohaematin nennt, aus dem Harne erhalten.

Am Besten ist es wohl zur Isolirung der Farbstoffe, wie es Scherer zuerst gethan, von den Bleizucker- und Bleiessigniederschlägen des Harns auszugehen, besonders da Zucker und Indican hierbei in Lösung bleiben, also von den Farbstoffen getrennt sind. Zertheilt man diese Niederschläge in Alkohol und versetzt mit Oxalsäure, so lösen sich die Farbstoffe auf, während alles Blei im Niederschlage bleibt. Durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Kalkmilch wird die Oxalsäure mit den Farbstoffen gefällt. Der gewaschene Kalkniederschlag wird dann in Alkohol mit einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und absolutem Alkohol zerlegt, die Farbstoffe gehen in Lösung über neben Oxalsäure, Schwefelsäure u. s. w. Schüttelt man dann die alkoholische Lösung mit pulverigem kohlensauren Kali, so bleiben die Farbstoffe und etwas Kali in Lösung, während die Kalisalze jener Säuren sowie das überschüssige kohlensaure Kali ungelöst sind. Nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung auf ein kleines Volumen erhält man durch Zusatz von Essigsäure einen gelben Niederschlag, der in Ammoniak löslich ist und aus der ammoniakalischen Lösung durch Chlorbarium in Flocken theilweise gefällt wird. Der auf die angegebene Weise dargestellte, schliesslich durch Essigsäure gefällte gelbe, harzige, in Wasser kaum, in Alkalilaugen leicht lösliche Körper enthält Stickstoff, kein Eisen, ist in Alkohol oder Aether nicht sehr löslich, reducirt weder Silberoxyd noch Kupferoxyd in alkalischer Lösung und mag wohl noch ein Gemenge mehrerer Substanzen sein.

Bei einigen dunklen Harnen zeigte sich eine Einwirkung des Lichtes auf den mit Bleizuckerlösung erhaltenen Niederschlag; derselbe wurde im Lichte dunkler und mehr violett.

---

*) Chem. and pharm. Journ. Nov. 1852.

Ein grosser Theil des Harnfarbstoffs wird auch schon durch Kalkmilch ausgefällt; diese Fällung wird besonders vollständig, wenn viel phosphorsaurer Kalk zugegen ist. Das Verhalten des aus diesem Niederschlage nach obiger Methode erhaltenen Farbstoffs zeigt keine Abweichung von den oben beschriebenen Reactionen.

Die dunklen Harne, welche besonders bei melanotischen Carcinomen der Leber gelassen werden, geben bei obiger Behandlung denselben braunen harzigen Farbstoff wie normaler Harn, aber sehr reichlich.

Tichborne*) hat durch Fällung des Harns mit schwefelsaurem Kupferoxydammoniak, Zerlegung des Niederschlags durch verdünnte Schwefelsäure, Erwärmen des abgeschiedenen Syrups mit starkem Weingeist, Verdampfen des Filtrats und Behandlung des Rückstandes mit Alkohol und Aether eine braune amorphe Masse von der Zusammensetzung C 67,8; H 4,2; N 8,6; O 19,4 pCt. erhalten, die er für Harnfarbstoff hält.

Jaffé**) fand, dass der normale, sauer reagirende menschliche Harn, wenn er in hinreichend dicker Flüssigkeitsschicht mit dem Spectroskope untersucht wird, meistens einen deutlichen Absorptionsstreifen im Spectrum zwischen den Linien b und F fast genau durch die letztere Linie begrenzt, erkennen lässt. Dieser Streifen ist bei der Untersuchung concentrirter Harne (z. B. Fieberkranker), auch bereits bei dünner Flüssigkeitsschicht, deutlich sichtbar. Wird der Harn mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, so verschwindet dieser Streifen, dafür tritt ein anderer, gleichfalls zwischen b und F, aber weiter nach b hin gelegen, auf. Ammoniak wirkt weniger kräftig als Kali oder Natron zu dieser Umwandlung. Der Körper, welcher diese Spectralerscheinungen veranlasst, wird durch Bleiessig gefällt, durch Oxalsäure und Alkohol aus dem Niederschlage wieder gelöst; er verändert sich nicht beim Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Abdampfen des Harns. Jaffé fand dasselbe Spectralverhalten bei einem aus der Galle durch Einwirkung verdünnter Säure erhaltenen Farbstoffs, so dass man annehmen kann, dass dieser Körper als Zersetzungsprodukt der Gallenfarbstoffe in den Harn übergeht. Da jedoch sehr häufig der normale Harn diese Spectralerscheinungen nicht zeigt, so ist der sie bedingende Körper entweder kein normaler Harnfarbstoff oder es kommen wenigstens neben ihm im Harne noch andere Farbstoffe vor.

Blaue Farbstoffe, krystallisirte oder amorphe, welche als Nieder-

*) Chem. News Bd. 5. S. 171.

**) Centralbl. f. d. med. Wiss. 1868. No. 16.

schläge im Harne häufig beobachtet wurden, sind ohne Zweifel stets Indigo gewesen (vergl. §§. 117. 118.).

Einen Körper, welcher die Harnsäuresedimente bei Digestionsstörungen, Herz-, Lungen- und besonders rheumatischen Affectionen oft lebhaft ziegelroth bis rosenroth färbt, hatte PROUT theils für Murexid gehalten, theils als rosige Säure bezeichnet; GOLDING BIRD hat diesen Körper Purpurin, HELLER Uroerythrin genannt, wenigstens scheint es, dass die genannten Autoren denselben Farbstoff mit diesen Namen bezeichnen. Dieser Farbstoff wird durch verdünnte Säuren nicht angegriffen, durch Natronlauge grün gefärbt, durch Alkalien leicht gelöst, durch essigsaures Blei aus seinen Lösungen gefällt. Es scheint aber, dass diese Sedimente mindestens zwei verschiedene Farbstoffe enthalten, da aus einigen derselben durch Chloroform ein Stoff mit prachtvoller purpurrother Farbe, der auch in Alkohol leicht löslich ist, ausgezogen wird, während HELLER angiebt, das Uroerythrin sei in Alkohol nicht löslich, ferner den Sedimenten werde durch Alkohol nur Urrhodin (Indigroth) und Uroglaucin (Indigo) entzogen.

Ob die von THUDICHUM*) untersuchten und beschriebenen amorphen Stoffe, Uromelanin $C_{36}H_{43}N_7O_{10}$, Paramelanin, Omicholin, Omicholinsäure u. s. w. reine Körper und wirkliche Zersetzungsprodukte vom Harnfarbstoff sind, bedarf noch weiterer Untersuchung.

## Lutein.

132. Der Farbstoff des Eidotter und der Corpora lutea wurde von HOLM und STAEDELER**) als identisch durch seine Reactionen erwiesen, aus letzterem auch krystallisirt erhalten, aber noch nicht in der zur Analyse hinreichenden Quantität rein dargestellt. HOLM und STAEDELER identificiren ferner mit diesem Körper die in alten Blutextravasaten so häufigen Haematoidinkrystalle und nennen daher diesen gelben Farbstoff Haematoïdin. Da einerseits diese Krystalle nachweisbar öfter aus Bilirubin (vergl. §. 126.) bestehen, so scheint dieser Name nicht passend, und seitdem THUDICHUM***) wegen des Spectralverhaltens es für wahrscheinlich erklärt hat, dass die gelben Farbstoffe vieler Pflanzen, z. B. in den Maiskörnern, vielen Staubfäden und Blüthen identisch seien mit jenem Farbstoffe, möchte der von THUDICHUM gewählte Name Lutein

*) THUDICHUM Journ. f. prakt. Chem. Bd. 104. S. 257. 1868.
**) Journ. f. prakt. Chem. 1867. Bd. 100. S. 142.
***) Centralbl. f. d. med. Wiss. 1869. No. 1.

vorläufig vorzuziehen sein. THUDICHUM hält auch den gelben Farbstoff der Butter, des Fettes von Menschen und höheren Thieren im Allgemeinen, endlich des Blutserum für identisch mit dem Lutein. Weitere Untersuchungen müssen über diese Identität oder Verschiedenheit dieser Körper entscheiden; ist aber das Lutein in verschiedenen Pflanzentheilen vorhanden, so möchte die von STAEDELER versuchte Ableitung dieses Körpers vom Blutfarbstoff mindestens sehr problematisch erscheinen.

Nach STAEDELER und HOLM gewinnt man das Lutein aus den Corpora lutea der Kuh durch Extrahiren der fein zerkleinerten gelben Massen mit Chloroform, Verdunstenlassen der orangefarbigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und Waschen der in dem zurückbleibenden Fette enthaltenen Krystalle mit Weingeist und mit wenig Aether. Die Krystalle des Lutein sind schwach pleochromatisch, im gereinigten Zustande in der Färbung der Chromsäure ähnlich. Sie sind stets mikroskopische, spitze Rhomboeder, meist dünne rhombische Plättchen. In Wasser ist Lutein unlöslich, wenig löslich in Eiweislösungen, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, fetten Oelen. Da man noch keine Methode der Trennung des Lutein von den Fetten kennt, ist es noch nicht aus Eidotter, Blutserum u. s. w. rein dargestellt; in wässrigen Seifenlösungen löst es sich leicht und fällt beim Zusatz einer Säure vollständig, beim Zusatz von Chlorcalciumlösung grösstentheils mit den fetten Säuren zusammen nieder. Durch essigsaures Quecksilberoxyd wird es vollständig gefällt. Durch Sonnenlicht wird Lutein schnell unter Entfärbung zersetzt, durch Salpetersäure blau gefärbt und bei weiterer Einwirkung entfärbt. Durch dies Verhalten gegen Salpetersäure ist das Lutein von den Gallenfarbstoffen und anderen gelben oder orangefarbigen Pigmenten gut zu unterscheiden, da es mit Salpetersäure übergossen erst grün, dann blau, dann gelb oder farblos wird. Auch andere stärkere Säuren, selbst starke Essigsäure färben es grün oder blau. Kochen mit verdünnten Alkalilaugen scheint es nicht zu verändern.

Die Lösungen des Lutein absorbiren sehr kräftig blaues und violettes Licht; verdünnt man eine Luteinlösung mit Alkohol oder Aether mehr und mehr, während man sie mit dem Spectroskope untersucht, so zeigen sich bald zwei deutliche Absorptionsstreifen, von denen der eine die Linie F in sich fasst, aber weiter nach G als nach b hinreicht, der zweite ungefähr die Mitte zwischen F und G einnimmt. Nach THUDICHUM variiren die Absorptionsstreifen hinsichtlich ihrer Lage im Spectrum etwas je nach dem Lösungsmittel.

Als Unterschied von Bilirubin kann es dienen, dass Lutein der Chloroformlösung durch verdünnte Aetzalkalilösung in Wasser nicht entzogen wird, während Bilirubin die Chloroformlösung verlässt.

### Blauer Farbstoff des Eiters, Pyocyanin.

133. Eine Blaufärbung des Eiters in Wunden ist häufig beobachtet. Sie rührt nach LUECKE*) von der Gegenwart einer eigenthümlichen Vibrionenart, ähnlich Vibrio lineola EHRENB. her, die sich von einer Eiterfläche auf die andere verpflanzen lässt. Zur Darstellung des Pyocyanin aus blauem Eiter empfiehlt LUECKE: Die blauen Compressen, Charpie u. s. w. 24 Stunden in dünnem Weingeist zu maceriren, die meist grün gefärbte Flüssigkeit dann zu filtriren und den Alkohol schnell grösstentheils abzudestilliren. Der Rückstand noch warm filtrirt giebt ein klares grünes Filtrat; dies wird im Kolben mit wenig Chloroform geschüttelt, welches mit verschiedenen anderen Körpern auch den blauen Farbstoff aufnimmt. Man versetzt das klar abgehobene Chloroform unter Umrühren tropfenweise mit sehr verdünnter Schwefelsäure, bis es völlig roth erscheint. Es scheidet sich dann eine schöne rothe wässrige Schicht über dem Chloroform ab, die man abhebt, im Becherglase auf dem Wasserbade erwärmt und dann Aetzbarytlösung so lange zusetzt, bis die Flüssigkeit wieder blau erscheint, filtrirt dann, wäscht mit Wasser. Die vereinigten Filtrate werden mit wenig Chloroform geschüttelt und die klar abgetrennte blaue Chloroformlösung an der Luft verdunsten lassen.

Das hierbei erhaltene Pyocyanin krystallisirt in mikroskopischen Nadeln oder durch rechtwinkliche Kanten begrenzten Blättchen. Die Krystalle sind luftbeständig, schmelzen beim Erhitzen und zersetzen sich. Sie lösen sich leicht in Chloroform, Alkohol, Wasser, schwerer in Aether. Durch Säuren wird das Pyocyanin roth gefärbt wie Lackmus, durch Alkalien wieder blau. Aus der alkoholischen oder wässrigen Lösung wird es durch Alaun oder essigsaures Bleioxyd nicht gefällt. Durch Chlor, rauchende Salpetersäure, Terpentinöl wird es zerstört. Starke Säuren verändern es beim Erwärmen. In verdünnten Säuren gelöst ist es ziemlich beständig, während es besonders in unreiner wässriger oder alkoholischer Lösung, auch unreiner Chloroform, sich bald zerlegt.

---

*) LANGENBECK Arch. f. Chirurgie III. S. 135. Hier findet sich auch die übrige wichtige Literatur.

## Glutin und leimgebende Substanz oder Collagen.

134. Die leimgebende Substanz bildet die intercellulare, mehr oder weniger geformte faserige bis hyalin formlose Substanz des eigentlichen Bindegewebes, der Sehnen, Bänder, Fascien, Knochen und Elfenbeinsubstanz der Zähne. Sie ist stets mit wässriger Flüssigkeit imbibirt und verdankt dieser Imbibition ihre Beweglichkeit. Beim Kochen mit Wasser wird sie in Glutin umgewandelt, ohne dass dabei eine Gewichtsänderung eintritt. Durch verdünnte Säuren wird das leimgebende Gewebe in der Kälte aufgequellt, in der Wärme leichter gelöst, als durch Kochen mit Wasser. Ebenso löst es sich ziemlich leicht in erwärmter Alkalilauge. In Alkohol schrumpft es zusammen.

Das Glutin oder der Leim durch Kochen von Bindegewebe mit Wasser erhalten quillt in kaltem Wasser auf, ohne sich zu lösen, löslich ist er in heissem Wasser, beim Erkalten die bekannte Gallert bildend, deren Consistenz von der Reinheit des Leims, dem Concentrationsgrade, der Abwesenheit von Säuren und Alkalien abhängt. Säuren und Alkalien, auch Essigsäure, lösen den Leim schon in der Kälte auf.

Kocht man Leim lange Zeit mit Wasser, so verliert er die Fähigkeit, beim Erkalten der Lösung zu gelatiniren, die Lösung ist dann auch kalt gut filtrirbar. Die Leimlösungen werden weder durch Säuren noch durch Alkalien im Ueberschusse gefällt, weder Bleiessig noch Essigsäure und Ferrocyankalium geben Niederschläge, dagegen treten in den Leimlösungen Fällungen ein durch Gerbsäure oder Quecksilberchlorid. Die durch diese Reagentien erhaltenen Niederschläge setzen sich nicht völlig ab und sind nicht klar durch Filtration von der Flüssigkeit zu trennen. Mit Alkalilauge und etwas schwefelsaurem Kupferoxyd gekocht geben die Leimlösungen eine violette Lösung, die beim längeren Kochen hellroth wird, ohne Oxydul auszuscheiden. Durch Kochen mit Schwefelsäure oder mit starker Alkalilauge oder durch Fäulniss wird das Glutin unter Bildung von Leucin und Glycocoll zerlegt, bei der Destillation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure liefert es Blausäure, Cyanmethyl, Cyanäthyl, Cyanbutyl, Bittermandelöl und ein nach Zimmtöl riechendes, dickflüssiges, röthlichgelbes Aldehyd, welches durch Kochen mit Kalilauge in Collinsäure übergeht.

Die Glutinlösungen zeigen starke linksseitige Circumpolarisation. Die spec. Drehung*) des in Wasser oder sehr wenig Alkali enthalten-

*) de Bary Physiol. chem. Untersuch. der Eiweisskörper und Leimstoffe. Diss. Tübingen 1864. S. 30.

dem Wasser gelösten Glutin ist etwa $(\alpha)_j = -130^{\circ}$ bei $30^{\circ}$ Temperatur. Sowohl stärkerer Alkali- als Essigsäurezusatz vermindert die spec. Drehung auf $112^{\circ}-114^{\circ}$. Ammoniak hat keine bemerkbare Einwirkung auf die Drehung.

Die Unlöslichkeit in kaltem, Löslichkeit in heissem Wasser und Bildung der Leimgallert beim Erkalten sind die wichtigsten Eigenschaften für Trennung und Nachweis des Collagen.

Das Glutin wird hauptsächlich durch seine Unlöslichkeit in Alkohol oder kaltem Wasser, Leichtlöslichkeit in heissem Wasser und Gelatiniren beim Erkalten der hinreichend concentrirten Lösung, Löslichkeit in Essigsäure (Unterschied von Chondrin), Mangel der Fällung durch Ferrocyankalium in der essigsauren Lösung (siehe Albuminstoffe), Nichtfällbarkeit durch Bleiessig, Fällung durch Gerbsäure characterisirt. Die starke Linksdrehung der wässrigen Lösung kann zur Unterscheidung von manchen Körpern dienen.

## Albuminstoffe oder Proteïnkörper.

135. Die eiweissartigen Körper, sparsam in fast allen Pflanzentheilen enthalten, bilden bei Menschen und Thieren in Blut, Muskeln, Nerven, Drüsen und anderen Organen und Flüssigkeiten die Hauptmasse der festen Stoffe. Frei von Albuminstoffen sind im normalen Zustande Harn, Schweiss, Galle, Thränen, auch andere eigentliche Secrete enthalten selten mehr als Spuren davon.

Die Zusammensetzung der Albuminstoffe ist wie es scheint nicht vollkommen gleich, doch kennt man noch nicht die Constitution und Moleculargewichte dieser Körper, sondern nur annähernd aus einer grossen Anzahl von Analysen die procentische Zusammensetzung derselben.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Diese Stoffe enthalten | C | 52,7 | bis | 54,5 | pCt. |
| | H | 6,9 | „ | 7,3 | „ |
| | N | 15,4 | „ | 16,5 | „ |
| | O | 20,9 | „ | 23,5 | „ |
| | S | 0,8 | „ | 2,0 | „ |

Alle Eiweissstoffe sind amorphe*) Körper, soweit sie rein dargestellt sind, theils löslich theils unlöslich in Wasser, löslich in überschüssiger

*) A. Boettcher erhielt beim langsamen Eintrocknen von menschlicher Samenflüssigkeit oder Hühnereiweiss mikroskopische Krystalle, die nach seiner Untersuchung einen Eiweisskörper enthalten. (Dieselben entsprechen vielleicht dem Dotterplättchen und den Aleuronkrystallen vieler Pflanzen.) A. Boettcher, Virchow Arch. Bd. 32. S. 525.

Essigsäure, auch leichter löslich in Alkalien, grösstentheils unlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässrigen Lösungen haben neutrale Reaction, zeigen stets linksseitige Circumpolarisation. Concentrirte Schwefelsäure sowie Salzsäure lösen alle Eiweisskörper auf; die Lösung in Salzsäure wird allmälig blau, dann violett, endlich braun; Erwärmen beschleunigt diesen Farbenwechsel. Durch starke Salpetersäure werden die Albuminstoffe besonders schnell beim Erwärmen gelb gefärbt und zersetzt unter Bildung eines gelben Niederschlags Xanthoproteïnsäure genannt, der sich in Alkalien auch in Ammoniak mit orangerother Farbe löst; durch Erhitzen mit Königswasser zerfallen sie unter Bildung von Fumarsäure, Oxalsäure und Chlorazol. Unterchlorigsaure Salze zersetzen sie in Oxalsäure, Leucin, Kohlensäure u. s. w. Durch Destillation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure liefern die Albuminstoffe fette flüchtige Säuren, deren Aldehyde, Nitrile, Bittermandelöl, Kohlensäure etc., mit Uebermangansäure, Benzoësäure.

Kaustische Alkalien zersetzen sie je nach der Temperatur, bei der sie einwirken, schnell oder allmälig unter Bildung von Leucin, Tyrosin, Oxalsäure, Kohlensäure, Ammoniak; fast ebenso wirken mässigverdünnte Mineralsäuren in der Hitze.

Aus ihren Lösungen werden die Albuminstoffe gefällt:

1) durch starke Mineralsäuren im Ueberschusse derselben,

2) durch Essigsäure oder etwas Salzsäure und Ferrocyankalium,

3) durch Essigsäure und reichlichen Zusatz concentrirter Lösung von neutralen Salzen der Alkalien oder alkalischen Erden. Ebenso wie diese Salze wirken arabisches Gummi und Dextringummi.

4) durch basisch essigsaures Bleioxyd,

5) durch Quecksilberchlorid,

6) durch Gerbsäure,

7) durch pulveriges kohlensaures Kali bis fast zur Sättigung in die Flüssigkeit eingetragen.

8) Die meisten Albuminstoffe werden auch durch Alkohol aus ihren Lösungen völlig ausgefällt, bei Gegenwart von freiem Alkali sind sie jedoch in heissem Alkohol etwas löslich.

### Nachweis von Albuminstoffen in Flüssigkeiten.

136. Wenn es sich darum handelt zu untersuchen, ob eine Flüssigkeit Albuminstoffe enthält, ohne Rücksicht auf die Unterscheidung der einzelnen Eiweisskörper von einander, ist es zweckmässig, eine oder mehrere der folgenden Proben anzustellen.

1) Man erhitzt eine Probe der Flüssigkeit zum Kochen und fügt

dann Salpetersäure bis zur **stark** sauren Reaction hinzu. Ist entweder beim Kochen schon ein Niederschlag entstanden, der nach Zusatz der Salpetersäure unverändert bleibt, oder entsteht ein solcher Niederschlag beim Zusatz der Salpetersäure, so ist die Flüssigkeit eiweisshaltig.

Entsteht (z. B. im Harne) beim Kochen ein Niederschlag, der auf Zusatz der Salpetersäure verschwindet, so ist kein Eiweiss in der Flüssigkeit, der durch die Säure gelöste Niederschlag besteht vielmehr aus phosphorsaurem Kalk (menschlicher Harn) oder aus kohlensaurem Kalk (Harn der Pflanzenfresser).

Fügt man zu wenig Salpetersäure zu der zu prüfenden Flüssigkeit, so können Eiweisskörper in Lösung bleiben.

2) Man säuert eine Probe der zu untersuchenden Flüssigkeit stark mit Essigsäure an und fügt dann einige Tropfen Ferrocyankaliumlösung hinzu; sind Eiweisskörper in der Flüssigkeit, so entsteht ein weisser flockiger Niederschlag.

3) Man versetzt eine Probe der zu untersuchenden Flüssigkeit mit Essigsäure bis zur stark sauren Reaction, fügt ein der Flüssigkeit gleiches Volumen concentrirter Lösung von schwefelsaurem Natron hinzu und erhitzt zum Kochen. Ein entstehender Niederschlag zeigt die Gegenwart von Albuminstoffen an.

Diese dritte sehr zuverlässige Prüfungsmethode hat vor der ersten den Vorzug, dass durch die Essigsäure und das Glaubersalz keine Zersetzung anderer Stoffe bewirkt wird und nach Abfiltriren des ausgeschiedenen Eiweisses in dem Filtrate noch auf andere organische Körper, Zucker u. s. w., geprüft werden kann.

Die so häufig angewendete Methode auf Eiweissstoffe durch Zusatz von Salpetersäure zur nicht gekochten Flüssigkeit zu prüfen, kann im Harne unter Umständen zu Verwechselung von Harnsäureausscheidungen mit Spuren von Albuminstoffen Veranlassung geben. Auch ist es nicht zweckmässig, durch Kochen einer Probe unter allmäligem Zusatze von etwas Essigsäure zu prüfen, da die Albuminstoffe sich hierbei sehr verschieden verhalten, ein Ueberschuss von Essigsäure aber stets die Eiweisskörper beim Kochen in Lösung erhält.

### Trennung der Albuminstoffe von anderen Körpern in Flüssigkeiten.

137. Um eine Flüssigkeit von Eiweissstoffen zu befreien, kocht man dieselbe meist, indem man, falls sie nicht schon saure Reaction besitzt, so lange verdünnte Essigsäure hinzufügt, bis gut flockige Gerinnung erreicht ist. Wegen der Löslichkeit der Eiweissstoffe in überschüssiger Essigsäure ist es nöthig, im Zusatz dieser Säure sehr vor-

sichtig zu sein. Diese Methode der Abscheidung ist aber nur anwendbar, wenn man nicht zu fürchten hat, durch Kochen der Flüssigkeit andere Stoffe zu zersetzen und es ist daher bei vielen Untersuchungen zweckmässiger, entweder durch Bleiessig oder grossen Ueberschuss von Alkohol die Ausfällung der Eiweissstoffe ohne Anwendung der Wärme zu bewirken.

Da der Bleiessig im Ueberschusse zugefügt mehrere Albuminstoffe wieder löst, so ist bei seiner Anwendung gleichfalls Vorsicht anzuempfehlen.

Kalter Alkohol in grossem Ueberschusse angewendet fällt sämmtliche Albuminstoffe bis auf geringe Spuren, wenn sich nicht viel Alkali in der Flüssigkeit befindet. Ist letzteres der Fall, so fügt man zu der mit viel Alkohol versetzten Flüssigkeit tropfenweise verdünnte Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction. Durch den Zusatz des Alkohol erwärmt sich die Mischung und da die Eiweissstoffe in warmem Alkohol löslicher als im kalten sind, so lässt man die Mischung an einem kühlen Orte einige Zeit stehen, ehe man filtrirt.

Ein vortreffliches Mittel zur Abscheidung der Albuminstoffe aus Flüssigkeiten ist das essigsaure Eisenoxyd, welches man durch Sättigung von Essigsäure mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat schnell bereiten kann. Ist es besonders beim Kochen einer Flüssigkeit unter Zusatz von etwas Essigsäure nicht geglückt, eine völlige Abscheidung der Albuminstoffe zu erhalten, so kann man dann durch Zusatz von einigen Tropfen dieser Lösung von essigsaurem Eisenoxyd und starkes Aufkochenlassen eine klare, leicht filtrirende Flüssigkeit erhalten. Das essigsaure Eisenoxyd wird beim Kochen in basisches Salz verwandelt und völlig ausgefällt, so dass die abfiltrirte Flüssigkeit eisenfrei ist.

In einigen Fällen ist es zweckmässig, zur völligen Abscheidung der Albuminstoffe in Flüssigkeiten nach Ansäuern mit Essigsäure auf dem Wasserbade zur Trockne zu verdunsten, den Rückstand zu pulverisiren, mit siedendem Alkohol, dann mit Aether, endlich mit heissem Wasser zu extrahiren. Die Eiweissstoffe bleiben bis auf etwa sich lösende Spuren von Caseïn zurück.

### Nachweis sehr geringer Spuren von Albuminstoffen in Flüssigkeiten.

138. Um nicht wägbare Spuren von Albuminstoffen, welche durch die in §. 134. beschriebenen Reactionen nicht mehr angezeigt werden, noch aufzufinden, hat man benutzt:

1) Die Violettfärbung von Flüssigkeiten, welche Spuren von Albuminstoffen enthalten, beim Kochen mit Natronlauge und einem oder ein Paar Tropfen Kupfervitriollösung.

2) Die Gelbfärbung solcher Flüssigkeiten beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure, und nachherige Orangerothfärbung durch Aetzalkalien.

3) Die Rothfärbung derselben beim Erhitzen mit dem MILLON'schen Reagens.

Das MILLON'sche Reagens erhält man nach MILLON's Vorschrift*) durch Auflösen von Quecksilber im gleichen Gewichte starker Salpetersäure (1 Aequivalent $NO_5$ mit 4½ Aequivalenten HO. Siedepunkt 115—120°) zunächst in der Kälte, zuletzt unter mässigem Erwärmen. Ist das Metall völlig gelöst, so fügt man 2 Volumen Wasser zu 1 Volumen der salpetersauren Lösung, lässt einige Stunden stehen, giesst die Flüssigkeit dann klar vom krystallinischen Niederschlage ab.

Diese Flüssigkeit färbt Lösungen, die Spuren von Albuminstoffen enthalten, schon in der Kälte roth, aber erst bei 60—70° tritt die Reaction vollkommen ein und man kann bis zum Sieden erhitzen; Ueberschuss der Lösung beeinträchtigt die Färbung nicht.

## Die einzelnen Albuminstoffe.

139. Trotz zahlreicher auch neuerer sorgfältiger Arbeiten über die Unterscheidung der einzelnen Eiweisssstoffe von einander**) ist man noch nicht dahin gelangt, eine vollkommene systematische Darstellung der Reactionen dieser Körper geben zu können; noch weniger ist man im Stande, die einzelnen Körper, wenn sie neben einander in Flüssigkeiten vorkommen, mit Sicherheit von einander zu trennen.

---

*) Compt. rend. T. 28. p. 40.

**) Einige der wichtigsten Arbeiten in dieser Hinsicht sind:

N. LIEBERKUEHN: Ueber Albumin und Caseïn. MUELLER's Arch. 1848. S. 285. POGG: Ann. Bd. 83. S. 117. u. 298. 1852.

E. BRUECKE: VIRCHOW's Arch. Bd. 12. S. 193. 1857.

DE VINTSCHGAU: Ber. d. Wien. Akad. d. Wiss. Thl. 24. S. 493.

DENIS: Nouvelles études chimiques etc. sur les substances albuminoides. Paris 1856.

DENIS: Memoire sur le sang. Paris 1859.

ALEX. SCHMIDT: Ueber den Faserstoff u. s. w. REICHERT und DU BOIS-REYM. Arch. 1861. S. 545. u. 1862. S. 428.

KUEHNE: Untersuchungen über das Protoplasma und die Contractilität, Leipzig 1864., und Lehrbuch d. physiol. Chemie, Leipzig 1866—1868.

DIAKONOW: Ueber Platincyanverbindungen der Eiweisskörper. Med. chem. Untersuchungen, herausgegeben von HOPPE-SEYLER Heft 2. p. 228.

E. BRUECKE: Ueber das Verhalten einiger Eiweisskörper gegen Borsäure. Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. 23. Mai 1867.

A. HEYNSIUS: Onderzóekingen gedaan in het physiolog. Laborator. Leiden 1869.

Die folgende Darstellung ist daher nur als ein Versuch zu betrachten, das bis jetzt gewonnene Material zu sichten, so gut es eben geht und vor der grossen Zahl unvollständig bekannter Stoffe die gut charakterisirten in ihren chemischen Verschiedenheiten hervorzuheben.

## Synopsis der hauptsächlichsten Albuminstoffe.

I. Albumine; Eiweissstoffe, welche in Wasser löslich sind und durch sehr verdünnte Säuren, durch kohlensaure Alkalien, durch Chlornatrium und endlich durch Platincyanwasserstoff nicht gefällt werden. Durch Erhitzen ihrer Lösungen werden sie coagulirt.

1) Serumalbumin; spec. Drehung $(\alpha)_D$*) = — 56°, durch Schütteln mit Aether nicht coagulirt, in concentrirter Salzsäure leicht gelöst; in letzterer Lösung bewirkt Wasser einen, in mehr Wasser leicht löslichen Niederschlag.
2) Eieralbumin; spec. Drehung $(\alpha)_D$ = — 35°,5, durch Aether fällbar, in concentrirter Salzsäure schwerer löslich, in dieser Lösung bewirkt Wasser einen, in viel Wasser schwer löslichen Niederschlag.

II. Globuline; Eiweissstoffe, unlöslich in Wasser, löslich in verdünnter Chlornatriumlösung; beim Erhitzen der Lösung coagulirt; in sehr verdünnter Salzsäure löslich unter Umwandlung in Syntonin.

1) Vitellin durch Eintragen von Chlornatrium in seine Lösung bis zur Sättigung nicht gefällt.
2) Myosin durch Chlornatrium aus seinen Lösungen in verdünnter Chlornatriumlösung fällbar.
3) Fibrinogene Substanz,
4) Fibrinoplastische Substanz (Paraglobulin) verhalten sich entsprechend dem Myosin, geben aber in neutralen Lösungen zusammen Fibrin.

III. Fibrine unlöslich in Wasser und in Chlornatriumlösung, in verdünnten Säuren, weniger in Sodalösung quellend; beim Erhitzen der gequollenen Substanz coagulirt.

IV. Albuminate unlöslich in Wasser sowie in Chlornatriumlösung, leicht löslich in sehr verdünnter Salzsäure sowie in kohlensaurem Alkali; beim Kochen der Lösungen nicht verändert, bei Gegenwart von phosphorsaurem Alkali nicht fällbar durch Neutralisiren der Lösung.

1) Caseïn giebt beim Stehen oder schneller beim Erwärmen mit Aetzalkalilauge Schwefelkalium.

*) $(\alpha)_D$ bezeichnet die spec. Drehung für die Fraunhofer'sche Linie D.

2) Alkalialbuminate (Proteine) geben mit Kalilauge kein Schwefelkalium.

V. Acidalbumine, Syntonin; unlöslich in Wasser sowie in Chlornatriumlösung, leicht löslich in sehr verdünnter Salzsäure sowie in Sodalösung ohne Veränderung, durch Neutralisiren der Lösung fällbar auch bei Gegenwart von phosphorsaurem Alkali.

VI. Amyloid unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren, kohlensauren Alkalien, in Salzlösungen nicht quellend; durch Jod braunroth bis violett gefärbt; durch Magensaft bei Bluttemperatur nicht verdaut.

VII. Coagulirte Albuminstoffe unlöslich in Wasser, sehr verdünnter Salzsäure, kohlensaurem Natron, in Salzlösungen nicht bemerkbar quellend, durch Jod gelb gefärbt; durch Magensaft bei Bluttemperatur leicht zu Peptonen umgewandelt.

VIII. Peptone löslich in Wasser, aus der Lösung weder durch Säuren noch durch Alkalien noch durch Erhitzen fällbar.

## Specielle Beschreibung der einzelnen Albuminstoffe.

### I. Albumine.

#### Serumalbumin.

140. Das Serumalbumin, von Denis Serin genannt, findet sich reichlich im Blutserum, der Lymphe, dem Chylus, in Transsudaten, vielen pathologischen Cystenflüssigkeiten und tritt bei Nierenkrankheiten meist allein von allen Albuminstoffen in den Harn über. In der Milch findet sich viel Serumalbumin im Beginne der Lactation, später nur wenig davon.

Ein ziemlich reines Serumalbumin stellt man aus Blutserum oder Hydroceleflüssigkeit dar, indem man sehr verdünnte Essigsäure tropfenweise so lange unter Umrühren hinzufügt, bis ein flockiger Niederschlag entstanden ist, man filtrirt dann, verdunstet im Vacuum oder im Wasserbade bei 40° in flachen Schalen auf ein kleines Volumen, nachdem man mit etwas kohlensaurem Natron wieder nahezu neutralisirt hat, bringt dann die concentrirte Lösung in eine Diffusionszelle (vergl. §. 10.) mit Pergamentpapier unten verschlossen, setzt diese in destillirtes Wasser und wechselt letzteres alle 6 Stunden. Wenn keine Salze mehr in's Wasser übertreten, giesst man den Inhalt der Zelle wieder in eine Schale und verdunstet im Vacuum oder bei 40° auf dem Wasserbade zur Trockne. Das so dargestellte Albumin enthält stets noch geringe

Mengen von Salzen, und bei der längeren Behandlung im Diffusionsapparate kommen leicht viele Infusorien hinein.

Das gereinigte Albumin stellt getrocknet eine hellgelbliche, spröde, glasige, durchsichtige, etwas hygroskopische Substanz dar, die nach völligem Trocknen ohne Zersetzung auf 100° erhitzt werden kann. In Wasser ist es klar löslich, die concentrirte Lösung ist klebrig, aber nicht fadenziehend, etwas opalescirend mit schwacher weisslicher Fluorescenz. Das Serumalbumin zeigt in der wässrigen neutralen Lösung eine spec. Drehung von — 56° für Licht der Linie D im Spectrum. Durch Alkohol wird es aus seinen Lösungen gefällt, wird der Alkohol sofort wieder abgegossen, so löst es sich bis auf eine Trübung wieder auf, bleibt es aber einige Minuten unter Alkohol, so löst es sich nur theilweise wieder in Wasser und ist theilweise in ein Globulin, zum andern Theil in coagulirtes Albumin übergegangen. Lange Einwirkung von Alkohol scheint das ganze Serumalbumin in coagulirtes überzuführen, und diese Wirkungen scheinen um so schneller zu erfolgen, je höher die Temperatur ist.

Durch Kohlensäure, Essigsäure, Weinsäure, Phosphorsäure wird Serumalbumin nicht aus den Lösungen gefällt und wenn die Temperatur nicht hoch ist, die Säuren nicht concentrirt angewendet sind und die Einwirkung nicht zu lange gedauert hatte, kann durch vorsichtiges Neutralisiren mit verdünntem Ammoniak eine klare neutrale Lösung von Serumalbumin wieder erhalten werden. Je höher dagegen die Temperatur, 2) je stärker die Concentration der zugefügten Säure, 3) je grösser ihre Quantität, desto schneller wird das Serumalbumin in andere Albuminstoffe (wie es scheint Syntonin) verwandelt, indem die Flüssigkeit eine weissliche Opalescenz und eine Vergrösserung der spec. Drehung von —56° auf ungefähr —71° annimmt. Diese Einwirkung zeigen ausser der Kohlensäure alle oben genannten Säuren. Versetzt man eine Lösung von Serumalbumin mit einer geringen Menge einer sehr verdünnten Mineralsäure, so wird es weder gefällt, noch sonst in bemerkbarer Weise verändert, durch grosse Quantitäten concentrirter Säuren wird es zunächst getrübt unter Steigerung der Circumpolarisation und Fällbarkeit beim Neutralisiren, durch noch grössere Quantitäten wird es sofort gefällt. Am Energischsten wirkt in dieser Beziehung die Salpetersäure. Reine concentrirte Salzsäure im Ueberschusse zu Serumalbuminlösungen gesetzt giebt erst flockigen Niederschlag, der sich zur klaren Flüssigkeit wieder löst. In dieser Lösung zeigt das Serumalbumin eine Steigerung der spec. Drehung auf —78°,7. Durch Zusatz von Wasser zu dieser Lösung entsteht ein flockiger Niederschlag,

der nach dem Abfiltriren und Auspressen sich klar in Wasser löst und alle Eigenschaften des salzsauren Syntonin zeigt und in der salzsauren Lösung bleibt ein peptonartiger Körper ungefällt.

Aetzammoniak wirkt auf Serumalbuminlösungen nur allmälig verändernd ein unter endlicher Abnahme der Circumpolarisation; der dabei entstehende Eiweisskörper ist durch Neutralisiren fällbar. Kali- oder Natronlauge verwandeln das Serumalbumin in wässriger Lösung unter bedeutender Steigerung der Circumpolarisation in Alkalialbuminat, selbst geringe Mengen von Aetzalkali zeigen diesen Effect; bei längerer Dauer der Einwirkung des Aetzalkali nimmt die Circumpolarisation wieder ab. Sehr concentrirte Lösungen von Serumalbumin tropfenweise unter Umrühren mit concentrirter Kalilauge versetzt erstarren zu einer völlig durchsichtigen Gallert von Kalialbuminat. Durch Sättigen der neutralen Lösung von Serumalbumin mit Chlornatrium wird die spec. Drehung auf ungefähr $(\alpha)_D = -64^0$ erhöht. Beim Erhitzen auf 72° bis 73° wird das Serumalbumin aus Blutserum, Hydroceleflüssigkeit u. s. w. in Flocken oder als compacte Masse coagulirt, nachdem über 60° bereits Trübung der Flüssigkeit sich eingestellt hat. Durch Zusatz von sehr verdünnter Phosphorsäure oder Essigsäure; 2, durch Zusatz von Chlornatrium oder anderen neutralen Alkalisalzen wird der Coagulationspunkt erniedrigt, durch Zusatz von sehr wenig kohlensaurem Natron dagegen erhöht. Aus diesem Grunde gerinnt das Serumalbumin in sauer reagirenden Harnen meist unter 70°, oft schon in den 50er Graden oder bei einer noch niedrigeren Temperatur und in alkalischen eiweisshaltigen Harnen tritt die Coagulation, wenn überhaupt, erst über 73° ein. Auch in alkalischen Flüssigkeiten erniedrigt der Salzzusatz den Coagulationspunkt. Bei grösserem Salzzusatz und hinreichendem Ansäuren mit Essigsäure erhält man Erniedrigung des Coagulationspunktes bis in die 20er Grade.

Durch die meisten Salze schwerer Metalle wird Serumalbumin aus seinen Lösungen gefällt.

Durch Schütteln mit Aether tritt keine Coagulation ein.

## Eieralbumin.

141. Das Eiweiss der Vogeleier enthält in ein Fächerwerk von feinen Membranen eingeschlossen einen Eiweisskörper, den man meist für identisch mit dem Serumalbumin gehalten hat, der aber in seinem Verhalten sehr wesentliche Differenzen zeigt.

Man stellt das Eieralbumin dar durch Zerschneiden des Eiweisses mit der Scheere in kleine Stücke, Pressen der zerschnittenen Masse

durch Leinwand und Filtriren. Es ist zweckmässig, die Flüssigkeit vor dem Filtriren mit dem gleichen Volumen Wasser zu versetzen und wünscht man die Lösung möglichst farblos, so ist die Filtration in einer Kohlensäureatmosphäre bei völligem Ausschluss von Sauerstoff vorzunehmen. Die filtrirte Lösung wird auf dem Wasserbade bei 40° concentrirt und durch Diffusion (vergl. §. 10.) in der gleichen Weise vom grössten Theile der Salze befreit, wie es im vorigen Paragraphen bezüglich der Darstellung des Serumalbumin angegeben ist.

Das bei nicht zu hoher Temperatur getrocknete Albumin gleicht völlig dem Serumalbumin in Aussehen, Löslichkeit in Wasser u. s. w., seine spec. Drehung für gelbes Licht in wässriger Lösung ist —35°,5. Durch Alkohol wird es aus der wässrigen Lösung gefällt und in coagulirten Albuminstoff übergeführt. Durch Einleiten von Kohlensäure wird die wässrige Lösung des Eieralbumin nicht gefällt, es bilden sich dabei aber Fasern, Flocken und Häutchen, die weder von Alkalien noch von Säuren leicht gelöst werden; durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure zur Lösung des Eieralbumin tritt, besonders wenn sie sehr verdünnt ist, flockige Fällung ein, der Niederschlag löst sich auf Zusatz von etwas Kochsalz wieder auf (ein Verhalten, welches Denis veranlasst hat, anzunehmen, dass das Eieralbumin nur durch Alkali- und Salzgehalt des Eiweisses in Lösung erhalten werde, der Körper sei an sich nicht löslich in Wasser, da man aber nur geringe Mengen des Eiereiweisses ausfällen kann durch Zusatz von etwas Säure und viel Wasser, scheint diese Ansicht doch kaum haltbar, jedenfalls enthält aber die Lösung des Eieralbumin eine geringe Menge eines in der verdünnten Lösung durch Essigsäure fällbaren myosinähnlichen Albuminstoffs). Starke Essigsäure im grossen Ueberschuss giebt mit Eieralbumin keinen Niederschlag, sondern eine durchsichtige Gallert, wenn die Lösung hinreichend concentrirt ist. Mit Salzsäure kann eine Eieralbuminlösung stark angesäuert werden ohne zu coaguliren; sie zeigt dann Steigerung der Circumpolarisation auf 37°,7 spec. Drehung für gelbes Licht, fügt man aber mehr Salzsäure hinzu, so entsteht weissliche Trübung, dann flockiger Niederschlag, der aus einer in Wasser sehr schwer löslichen Verbindung von Salzsäure mit einem Albuminstoff besteht. Dieser Niederschlag ist in Salzlösungen schwer löslich oder unlöslich, löst sich auch in concentrirter Salzsäure nur langsam bis auf eine bleibende Trübung, in verdünnter Salzsäure ist er kaum löslich. Salpetersäure wirkt im verdünnten Zustande auf Eieralbumin so wie auf Serumalbumin, Aetzkali verwandelt es in concentrirter Lösung in eine brüchige durchsichtige Gallert von Kalialbuminat unter Steigerung der Circumpolarisation

und späterer Abnahme derselben bei der längeren Einwirkung des überschüssigen concentrirten Aetzkali. Die wässrige Lösung des Eieralbumin gerinnt etwa bei derselben Temperatur als Serumalbumin unter gleichen Verhältnissen. Durch Schütteln mit Aether tritt allmälige Fällung des Eieralbumin aus der wässrigen Lösung ein. Injicirt man Eieralbuminlösung in die Venen (Bernard) oder unter die Haut (Stockvis) von Hunden oder Kaninchen, so geht das Eieralbumin bald unverändert in den Harn über, Serumalbumin in gleicher Weise injicirt geht nicht über. Ein weiterer Unterschied beider Albumine liegt noch in ihrem Verhalten gegen concentrirte Salpetersäure; das Serumalbumin löst sich leicht darin, das Eieralbumin kaum.

## II. Globuline.

### Vitellin.

142. Das Vitellin*) findet sich besonders reichlich im Eidotter, aber auch aus der Krystalllinse wird ein Stoff in nicht geringer Menge leicht gewonnen, der in den bekannten Reactionen mit dem Vitellin des Eidotters übereinstimmt. Man erhält es durch Schütteln der Dottermasse mit vielen Portionen Aether, so lange das Extract noch gelbe Farbe annimmt, Auflösen des Rückstands in möglichst schwacher Chlornatriumlösung, Filtriren und Fällen durch Ueberschuss von Wasser. Vitellin wird aus der Salzwasserlösung durch Wasser leichter ausgefällt als Myosin, wird ferner durch Eintragen von Chlornatriumstücke in seiner Salzlösung nicht gefällt, löst sich leicht in Wasser, welches 1 pr. Mille Chlorwasserstoff enthält, wird aber hierbei ebenso wie das Myosin schnell in Syntonin umgewandelt. Auch in sehr verdünnter Sodalösung ist Vitellin leicht und ohne bemerkbare Veränderung löslich. Aetzalkalien führen es, je concentrirter die Laugen sind, desto schneller in Alkalialbuminat über. Durch Alkohol wird es aus seinen Lösungen gefällt und auch das durch Wasser gefällte gequollene Vitellin wird durch Alkohol in den unlöslichen Zustand übergeführt. Es ist noch keine Methode bekannt, das Lecithin vom Vitellin zu trennen, ohne letzteres zu coaguliren und da die Krystalllinse ebenso wie das Dotter lecithinhaltiges Vitellin liefert, ist der letztere Körper im reinen Zustande überhaupt noch nicht bekannt, wenn nicht etwa das Vitellin in allen diesen Substanzen als eine Verbindung enthalten ist, die bei der Behandlung mit Alkohol coagulirten Eiweissstoff und Lecithin, bei der Behandlung

---

*) Hoppe-Seyler Med. chem. Untersuchungen Tübingen Heft 2. 1867.

mit sehr verdünnter Salzsäure Syntonin und bald sich zersetzendes Lecithin liefern. Von Lecithin durch öfter wiederholte Behandlung mit heissem Alkohol möglichst befreites coagulirtes Vitellin enthält 0,75 pCt. Schwefel, keinen Phosphor.

Die von FREMY und VALENCIENNES*) in den grossen Dotterkugeln und in den Dotterplättchen von Fischen und Amphibien gefundenen und als Ichthin, Ichthidin, Emydin u. s. w. beschriebenen Körper sind mit dem Vitellin identisch oder stehen ihm doch sehr nahe.

## Myosin.

143. Das Myosin entsteht bei der Todtenstarre der contractilen Substanzen des Muskels und wohl im Allgemeinen des Protoplasma neben anderen Albuminstoffen.

Um es darzustellen, wäscht man gut zerkleinerte Muskeln mit Wasser aus, trägt die rückständige Masse dann in eine Mischung von 1 Vol. gesättigter Kochsalzlösung und 2 Vol. Wasser ein, reibt damit zusammen, fügt dann von dieser Salzlösung noch hinreichenden Ueberschuss hinzu, so dass das Ganze nicht zu schleimige Consistenz erhält, lässt einige Stunden stehen, filtrirt dann durch Faltenfilter, trägt einige grosse Stücke klares Steinsalz ein, durch deren allmälige Lösung das Myosin in leicht abzufiltrirenden Flocken gefällt wird. Das auf dem Filter ohne die Steinsalzstücke gesammelte Myosin ist rein bis auf seinen Gehalt an Kochsalz, will man es auch hiervon frei haben, so löst man es nach dem Auspressen zwischen Filtrirpapier in wenig Wasser und fällt mit grossem Ueberschuss von Wasser, lässt einen Tag lang stehen und giesst vor dem Filtriren möglichst viel klare Flüssigkeit vom schleimig flockigen, schwer abzufiltrirenden Niederschlag ab. Feucht lässt sich das Myosin gut vom Filter abnehmen, was nach dem Trocknen nicht mehr gelingt.

Das so dargestellte feuchte Myosin löst sich sehr leicht in Salzlösungen, besonders Chlornatriumlösung, auch in sehr verdünnter Sodalösung ohne Veränderung, nach dem Trocknen im Vacuum ist es dagegen fast ganz unlöslich in den Salzlösungen. Durch sehr verdünnte Salzsäure wird es bald in Syntonin umgewandelt, zunächst jedoch nur gelöst. Durch Erhitzen der Lösung in verdünnter Salzlösung gerinnt es wie Serumalbumin. Im trocknen Zustande ist es sehr spröde und elastisch, zieht aber leicht soviel Wasser aus der Luft an, dass es der Zerkleinerung der Stücke sehr widersteht. Auch sehr verdünnte Aetz-

*) Compt. rend. T. 38. p. 469. u. 525.

alkalien lösen Myosin unter schneller Umwandlung in Alkalialbuminat. Durch Alkohol wird es coagulirt wie durch Erhitzen seiner neutralen Lösung.

**Fibrinbildende Stoffe (Plasmin). Fibrinoplastische Substanz (Paraglobulin). Fibrinogene Substanz.**

144. Denis hatte gefunden, dass Blut aus der Ader in eine gesättigte Glaubersalzlösung gelassen und mit dieser schnell gemischt nicht gerinnt, dass man ferner, nachdem die Blutkörperchen sich gesenkt haben, eine Flüssigkeit abgiessen kann, welche durch Kochsalz bis zur Sättigung eingetragen einen Niederschlag giebt, der die Eigenschaft zeigt, sich in sehr verdünnter Salzlösung aufzulösen, aber je nach dem Gehalt der Lösung an Salz und dieser Substanz nach kürzerer oder längerer Zeit unter Bildung von Fibrin zu erstarren, so dass die ganze Lösung gelatinirt. Denis nannte diesen Körper Plasmin. A. Schmidt überzeugte sich aber, dass zu dieser Bildung von Fibrin zwei Stoffe erforderlich sind, welche das Blutplasma in ungleicher Menge enthält, so dass bei der spontanen Gerinnung des Blutes vom einen etwas in Lösung bleibt, dass ebenso die rothen Blutkörperchen, die Bindegewebsflüssigkeit, die cornea des Auges diesen Stoff enthalten, den Schmidt fibrinoplastische Substanz genannt hat, dass ferner die Transsudate, besonders die Pericardialflüssigkeit, die Hydrocele, die andere dieser beiden Substanzen, die fibrinogene Substanz enthalten, weshalb die letzteren mit etwas geschlagenem Blute oder Bindegewebsflüssigkeit versetzt binnen kurzer Zeit gerinnen. Beide Substanzen werden aus den sie enthaltenden Flüssigkeiten gefällt, wenn hinreichend viel Wasser hinzugefügt und mit einem Strome Kohlensäure oder sehr verdünnter Essigsäure die Flüssigkeit angesäuert wird; beide sind in verdünnter Chlornatriumlösung löslich, aber in gesättigter, wie oben angegeben, unlöslich, stimmen also hierin sowie in allen anderen bekannten Reactionen mit dem Myosin überein, doch wird durch Wasser und sehr verdünnte Säure die fibrinogene Substanz schwieriger gefällt als die fibrinoplastische Substanz, welche man auch Paraglobulin genannt hat. Die fibrinoplastische Wirkung des Blutserum und des ganzen aus dem geronnenen Blutkörper ausgepressten Blutes nimmt beim Stehen schnell ab und verschwindet endlich ganz, während die Transsudate ihre fibronogene Substanz bis zum deutlichen Eintritt der Fäulniss unverändert erhalten, auch die Reactionen des Blutes und Serum gegen Wasser, Salzlösungen und verdünnte Säuren unverändert bleiben, mögen sie noch fibrinoplastisch wirken oder nicht; es ist daher noth-

wendig anzunehmen, dass wenn nicht etwa die lebenden farblosen Blutkörperchen bei dem Gerinnungsvorgange betheiligt sind, beim Stehen der fibrinoplastischen Substanz in ihren Lösungen chemische Umwandlungen erfolgen, die in weiteren Eigenthümlichkeiten noch nicht bekannt sind. Lässt man die fibrinbildenden Substanzen nach ihrem Ausfällen durch Wasser und sehr verdünnte Säure und Auswaschen mit Wasser einige Tage unter Wasser stehen, so erweisen sie sich völlig verändert, lösen sich auch in Chlornatriumlösung nicht mehr auf. Beide Stoffe werden übrigens beim Ausfällen durch Wasser und Kohlensäure ebenso lecithinhaltig erhalten wie das Vitellin aus Eidotter und Krystalllinse und sind im reinen Zustande unbekannt; nur durch öfteres Behandeln mit warmem Alkohol kann man das Lecithin abtrennen, dann ist aber der Eiweissstoff durch den Alkohol coagulirt.

Um eine Flüssigkeit auf ihren Gehalt an fibrinoplastischer Substanz zu prüfen, versetzt man sie mit der etwa gleichen Menge Pericardialflüssigkeit vom Rinde oder Hydroceleflüssigkeit und lässt einige Stunden bis einen Tag lang stehen und prüft durch Neigen des Gefässes, ob gallertige Gerinnung oder flockige Ausscheidung von Fibrin eingetreten ist. Mässige Wärme beschleunigt die Gerinnung sehr. Auf Gehalt an fibrinogener Substanz prüft man, indem man frisches Blut gerinnen lässt, einige Tropfen aus der Masse mit den Fingern auspresst, dieselben im Probirglase mit jener Flüssigkeit mischt und am warmen Orte stehen lässt. Im Uebrigen vergl. den folgenden Paragraphen.

## III. Fibrine.

145. Fibrin oder Faserstoff des Blutes bildet sich nach den Untersuchungen von A. Schmidt aus fibrinogener und fibrinoplastischer Substanz im Blutplasma, Chylus, Lymphe u. s. w., wenn beide Körper neben einander in Flüssigkeiten enthalten sind und diese entweder im Organismus stagniren oder aus dem Körper nach Aussen entleert werden. Die Bildung des Fibrins, d. h. die Gerinnung dieser Flüssigkeiten tritt schneller bei höherer, langsamer bei niederer Temperatur, schneller bei grösserem als bei geringerem Gehalt an fibrinbildenden Substanzen ein. Die Bluttemperatur scheint für die schnelle Gerinnung besonders günstig zu sein, während bei 0° dieselbe möglichst verzögert wird. In den lebenden Gefässen gerinnt das Blut langsam, bei Berührung mit fremden todten Körpern schnell. Freie Kohlensäure verlangsamt die Gerinnung oder verhindert sie ganz; Schütteln oder Schlagen der Flüssigkeit, Durchleiten von Luft beschleunigt sie.

Das sich ausscheidende Fibrin lässt, wenn die Flüssigkeit in Ruhe

blieb, dieselbe dann zur Gallert gestehen, die Gallert zieht sich dann langsam zu einem Kuchen von verjüngter Form des Gefässes zusammen, indem sie klare Flüssigkeit austreten lässt; durch Bewegung der Masse wird diese Contraction sehr befördert. Sowohl freie Säuren, z. B. Essigsäure, Milchsäure, Phosphorsäure, als auch freie Alkalien und deren kohlensaure Salze hindern die Gerinnung des Fibrin. Dagegen quellen die bereits ausgeschiedenen Gerinnungen in diesen sauren oder alkalischen Flüssigkeiten zunächst nur auf und lösen sich langsam, meist auch nur unvollständig.

Je nachdem das Fibrin unter Schlagen oder beim ruhigen Stehen und je nachdem es aus arteriellem oder venösen Blute gewonnen ist, zeigt dasselbe Verschiedenheiten in seinem Verhalten gegen Salzlösungen oder gegen sehr verdünnte Salzsäure; diese Verschiedenheiten verdienen noch genauere Untersuchungen, bis dahin bleiben die Angaben von Denis und Heynsius*) maassgebend, wenn auch die mehrfachen Abgrenzungen mehrerer Fibrine, welche Denis aufstellt, bedenklich erscheinen.

Bringt man Fibrin in Lösungen von salpetersauren Salzen oder Chlornatrium, so quillt es zur schleimig gallertigen Masse mehr oder weniger auf, geht auch theilweise in Lösung über. Diese Salzlösungen, auch einige schwefelsauren Salze, verhindern die Gerinnung des frisch aus der Ader gelassenen Blutes gänzlich. Denis empfiehlt, das Blut aus der Ader in ein Gefäss zu lassen, das zu $1/7$ (besser ist $1/4$) seines Inhaltes mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron gefällt ist. Man füllt dann unter stetem Umrühren das Gefäss völlig mit dem flüssigen Blute und lässt zur möglichsten Senkung der Blutkörperchen stehen, schüttet dann das klare Plasma ab und kann entweder durch Eintragen von Chlornatrium bis zur Sättigung die fibrinbildenden Stoffe fällen oder durch Zusatz der zehnfachen Menge Wasser in kurzer Zeit Gerinnung der ganzen Flüssigkeit erhalten.

Wird ausgewaschenes Fibrin in neutralen Flüssigkeiten auf 72° erhitzt, so wird es weiss und undurchsichtig wie geronnenes Albumin, dabei schrumpft es sehr zusammen und wird weniger dehnbar. Besitzen die Flüssigkeiten, in denen Fibrin suspendirt ist, saure Reaction, so erfolgt diese Coagulation schon bei niedrigerer Temperatur.

Man stellt Fibrin aus dem Blute gewöhnlich durch Schlagen des frisch gelassenen Blutes mit einem Holzstäbchen und Auswaschen des

*) P. S. Denis mémoire sur le sang Paris 1859 und

A. Heynsius Onderzoekingen gedaan in het physiolog. Laborator. der Leidsche Hoogeschool Leiden 1869.

faserigen Gerinnsels mit Wasser bis zur Farblosigkeit dar. Im Mittel hat das Fibrin die Zusammensetzung C 52,6; H 7,0; N 17,4; O 21,8; S 1,2 pCt. ergeben.

## IV. Albuminate.

### Caseïn.

146. Obwohl das Vorkommen von Caseïn oder Käsestoff in den verschiedensten Flüssigkeiten vielfach angegeben wird, ist doch nur für die Milch dasselbe mit Sicherheit festgestellt und die Angaben des Vorkommens von Caseïn in Cystenflüssigkeiten, Blutserum, Muskelflüssigkeit beruhen grösstentheils auf einer Verwechselung mit Globulinen. Die Nervenmassen enthalten reichlich einen Körper, welcher in seinen Reactionen dem Caseïn am nächsten steht.

Man erhält das Caseïn aus der Milch durch Verdünnen derselben mit dem mehrfachen Volumen Wasser, Zusatz von verdünnter Salzsäure tropfenweise bis zur möglichst guten flockigen Abscheidung, Filtriren, Auswaschen des Coagulum mit kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Auch durch Eintragen von Magnesiasulfat in die Milch kann das Caseïn ausgefällt und mit gesättigter Lösung dieses Salzes ausgewaschen durch Alkohol und durch Aether das Fett entfernt werden; diese letztere Darstellungsmethode ist jedoch der ersteren nur bezüglich der Fällung des Caseïn aus menschlicher Milch vorzuziehen, da in ihr eine gut flockige Abscheidung des Caseïn durch Salzsäure oder Essigsäure kaum zu erreichen ist. Nach diesen Methoden gewonnen sowie bei der spontanen Gerinnung der Milch durch Milchsäurebildung stellt das Caseïn feucht eine weisse, brüchige, wenig durchscheinende Substanz dar, unlöslich in Wasser, leicht löslich in sehr verdünnter Salzsäure sowie in sehr schwacher Sodalösung. In diesen letzteren Lösungen sowie in sehr verdünnten Alkalilaugen bleibt es unverändert, durch concentrirtere Alkalilauge wird es bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei erhöhter schnell angegriffen unter Bildung von Schwefelalkalimetall, ohne dass die Reactionen des Caseïn gegen die angegebenen Säuren und Alkalien bemerkbar dabei verändert würden. Während das reine Caseïn in Salzlösungen und in Wasser unlöslich ist, wird es doch bei Gegenwart von phosphorsaurem Alkali (z. B. in der Milch selbst) durch Neutralisiren nicht ausgefällt, sondern erst beim stärkeren Ansäuern. In verdünnter Essigsäure ist das Caseïn nicht so leicht löslich als in verdünnter Salzsäure, die letztere Lösung wird daher, wenn sie nicht zu viel freie Säure enthält, durch essigsaures Natron gefällt. Lösungen von Caseïn in Salz-

säure oder Essigsäure werden sofort gefällt durch Platincyankalium, der Niederschlag verliert beim Auswaschen mehr und mehr Platincyanwasserstoff. Hinsichtlich des Verhaltens gegen Salze schwerer Metalle stimmt Caseïn mit den künstlichen Alkalialbuminaten überein, vergl. folgenden Paragraphen. In seiner Lösung mit schwefelsaurer Magnesia aus Milch gefällt, durch Aether von Fett befreit, dann in Wasser gelöst, zeigt es eine spec. Drehung für gelbes Licht von — 80°, in schwach alkalischer Lösung — 76°, in sehr verdünnter Salzsäure — 87°, in stark alkalischer Lösung 91°.

Durch kalten Alkohol wird Caseïn aus nicht zu viel ätzalkalihaltiger Lösung vollständig gefällt, durch heissen Alkohol nicht unbedeutend gelöst.

Durch anhaltendes Kochen mit Wasser giebt Caseïn nach Meissner Milchsäure und Kreatinin.

Millon und Comaille*) haben eine Reihe von Verbindungen von Caseïn mit Säuren und solche mit Basen untersucht und Formeln hiernach aufgestellt, welche den jetzigen Anforderungen nicht entsprechen. Aus dem Rahme der Milch stellten sie durch Behandlung mit Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff eine weisse mehlige Masse, abgeschiedenes Caseïn, dar mit nur 14,87 pCt. N, während sie im Caseïn des Milchserum 17,18 pCt. N fanden.

Nach Entfernung von Caseïn und Albumin aus der Milch haben sie mit salpetersaurem Quecksilberoxyd noch einen Lactoproteïn genannten Eiweissstoff gefällt.

## Alkalialbuminate oder Proteïne.

147. Sämmtliche Eiweissstoffe werden von starkem Aetzkali oder Aetznatron gelöst und beim Stehen oder schneller beim Erwärmen in eine Substanz übergeführt, welche Mulder zuerst unter dem Namen Proteïn beschrieben hat.

Zur Darstellung von Alkalialbuminat benutzt man gewöhnlich folgendes von Lieberkuehn angegebene Verfahren: Hühnereiweiss wird mit dem gleichen Volumen Wasser zusammengerührt, filtrirt, das Filtrat in flachen Schalen bei 40° mindestens auf die Hälfte seines Volumen verdunstet, und nach dem Erkalten tropfenweise so lange mit concentrirter Aetzkalilauge versetzt, bis die Substanz zur festen durchsichtigen Gallert erstarrt ist. Diese Gallert wird in bohnengrosse Stücke zerschnitten, in viel destillirtes Wasser eingetragen, nach kurzem Umrühren das Wasser abgegossen, indem man durch sehr poröse Leinwand die Albuminatstücke zurückhält. Man wiederholt das Auswaschen mit

*) Compt. rend. T. 58. p. 86., T. 60. p. 118. u. 859. und T. 61. p. 221. Zeitschrift f. Chemie 1865, 415. u. 641.

Wasser so lange, bis das Wasser gegen Lackmus keine alkalische Reaction mehr zeigt und löst das jetzt gereinigte Albuminat in kochendem Wasser oder in Weingeist, in denen es sich klar lösen muss. Nach LIEBERKUEHN soll man beim Auswaschen den Zutritt des atm. Sauerstoffs möglichst vermeiden. Da diese Darstellung auf der grösseren Diffusionsgeschwindigkeit des Aetzkali gegenüber der des Alkalialbuminats beruht (denn auch letzteres löst sich leicht in kalihaltigem Wasser), so ist diese Darstellung mit enormen Verlusten an Substanz verbunden, bietet aber den Vortheil, dass man eine scheinbar neutrale Alkaliverbindung des Albuminats erhält. Durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure kann man dann aus der wässrigen oder alkoholischen Lösung das Albuminat in Flocken, welche zu elastischen Klumpen, Fasern und Häuten zusammenbacken, erhalten. Sehr leicht und schnell erhält man Albuminat durch Schütteln von Milch mit starker Natronlauge und Aether, Abheben der Aetherlösung, Fällen des Albuminats mit Essigsäure und Waschen mit Wasser, kaltem Alkohol und Aether.

Die getrockneten Albuminate sind gelblich durchsichtig, hygroskopisch, in Wasser quellend aber nicht löslich. Einmal eingetrocknet lösen sie sich selbst in Essigsäure, auch in Alkalilauge langsam, geben aber mit letzterer bei hinreichender Concentration Gallert. Sind sie dagegen aus ihren Lösungen flockig ausgefällt, so lösen sie sich leicht in Wasser, welches ein wenig Alkali oder kohlensaures Alkali enthält und diese Lösung giebt dann die Reactionen des Caseïns in der Milch. Bei sehr geringem Gehalt der Lösung oder völliger Abwesenheit von phosphorsaurem Alkali wird eine solche alkalische Lösung bei vorsichtigem Zusatz von verdünnter Salzsäure oder Essigsäure gefällt, sobald die Reaction sauer zu werden beginnt; auch beim anhaltenden Einleiten von Kohlensäure in eine solche Lösung tritt Fällung ein und das neutrale LIEBERKUEHN'sche Alkalialbuminat wird durch Kohlensäure vollständig ausgefällt. Enthält dagegen die Lösung mehr Alkali, so wird durch Kohlensäure keine Fällung, sondern höchstens Trübung bewirkt und bei Gegenwart von phosphorsaurem Alkali kann eine Albuminatlösung angesäuert und dann selbst zum Kochen erhitzt werden ohne dass Fällung eintritt. Ebenso verhält sich das Caseïn in der Milch. In sehr verdünnter Salzsäure lösen sich Albuminate viel leichter als in Essigsäure oder Milchsäure.

Trägt man in die Lösung eines Albuminats oder des Caseïn schwefelsaure Magnesia ein, so lange sich das Salz löst, so werden diese Stoffe flockig gefällt; der Niederschlag löst sich in Wasser leicht wieder auf. Chlorcalcium verhält sich ebenso.

Die ziemlich neutrale Alkaliverbindung von Caseïn oder Albuminat wird von Alkohol kalt gefällt, beim Erwärmen damit ganz oder theilweise gelöst. In Chlornatriumlösung sind Caseïn und Albuminate nicht löslich. Durch schwefelsaures Kupferoxyd, salpetersaures Silberoxyd, Chlorbarium u. s. w. werden die Alkaliverbindungen der Albuminate gefällt; die hierbei erhaltenen Niederschläge haben nach LIEBERKUEHN meist die Zusammensetzung $C_{72}H_{112}N_{18}O_{23}SR_2$ (in welcher Formel R ein Aequivalent bezeichnet) ebenso ist nach ihm auch das Kalialbuminat zusammengesetzt.

Die Rotation des polarisirten Lichtes durch Alkalialbuminate ist stärker als die der anderen bisher untersuchten Eiweissstoffe mit Ausnahme des Caseïn. Serumalbumin zeigte bei Behandlung mit starker Kalilauge eine Steigerung der spec. Drehung auf — 86°, Eieralbumin auf — 47°, coagulirtes Eieralbumin auf — 58°,8 für gelbes Licht. Es ist hiernach wohl möglich, dass verschiedene Albuminate existiren.

Die Angabe von SCHUETZENBERGER*), dass man durch Dialyse aus in Essigsäure gelöstem Albuminate ein lösliches Albumin erhalte, beruht auf einem Irrthum; er hat nach seiner eignen Beschreibung eine ganz gewöhnliche Albuminatlösung behalten.

## V. Acidalbumine.

### Syntonin.

148. Durch Einwirkung stärkerer Säuren auf die nativen Eiweissstoffe entstehen Körper zunächst; welche grosse Aehnlichkeit mit den Alkalialbuminaten besitzen, sich aber in einigen Reactionen von ihnen gut unterscheiden lassen. In wie weit die Körper identisch sind, welche durch Einwirkung verschiedener Säuren erhalten werden, ist noch nicht untersucht, nur hat sich ergeben, dass durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure, wenn dieselbe Eiweissstoffe gelöst und die Lösung einige Zeit (bis sie blaugefärbt erscheint) gestanden hatte, aus jeden der bekannten natürlichen Eiweissstoffe ein Körper gebildet wird, der in seinen Reactionen übereinstimmt mit dem Syntonin, welches man durch Einwirkung auch der verdünntesten Salzsäure auf Myosin, Vitellin, fibrinbildende Stoffe erhält.

Syntonin findet sich ferner im Mageninhalte als erstes Produkt der Einwirkung des Magensaftes auf Eiweissstoffe.

Zur Darstellung von Syntonin behandelt man fein zerhackte und

*) Compt. rend. T. 58. p. 86.

mit Wasser gewaschene Muskeln mit einer Mischung von 4 Ccm. rauchender Salzsäure zu 1 Liter Wasser in nicht zu geringer Quantität. Man lässt unter öfterem Umrühren einige Stunden stehen, filtrirt dann durch Faltenfilter verdünnt noch mit Wasser, neutralisirt die Flüssigkeit vorsichtig mit kohlensaurem Natron und wäscht den gallertartig flockigen Niederschlag mit Wasser.

Aus Fibrin oder Serumalbumin erhält man Syntonin durch Auflösen in rauchender Salzsäure, Filtriren der Lösung, Fällung des Filtrats mit dem doppelten Vol. Wasser. Der Niederschlag abfiltrirt und in Wasser eingetragen löst sich klar darin auf und giebt beim Neutralisiren mit Sodalösung gallertigflockigen Niederschlag von reinem Syntonin. Eieralbumin löst sich schwer in concentrirter Salzsäure und giebt bald nach seiner Auflösung beim Zusatz von Wasser einen brüchig faserigen in Wasser kaum löslichen Niederschlag, während nach ein- bis zweitägigem Stehen der salzsauren Lösung durch Wasser Syntonin gefällt wird.

Syntonin aus Muskeln dargestellt hat die Zusammensetzung C 54,1; H 7,3; N 16,1; O 21,5; S 1,1 pCt., ist frisch dargestellt und noch feucht klebrig gallertig, nicht fadenziehend, unlöslich in Wasser sowie in Chlornatriumlösung, sehr leicht löslich selbst in der verdünntesten Salzsäure und in sehr verdünnten Lösungen von kohlensauren Alkalien. Aus der salzsauren Lösung wird es durch Chlornatrium, in Stücken eingetragen, sehr leicht ausgefällt und zwar in Verbindung mit Salzsäure, ebenso entsteht Fällung durch essigsaures oder phosphorsaures Natron, da Syntonin in Essigsäure oder Phosphorsäure viel weniger löslich ist als in Salzsäure. Beim Kochen der salzsauren Lösung entsteht keine Fällung. Die Lösung in sehr verdünnten Aetzlaugen oder kohlensauren Alkalien wird beim Neutralisiren gefällt auch bei Gegenwart von phosphorsaurem Alkali (Unterschied von Albuminaten). Die Lösung in Aetzalkali mit einem Tropfen Bleiessig versetzt und erwärmt giebt bald Braunfärbung von Schwefelblei, das Syntonin enthält also Schwefel, welcher durch die Alkalilauge abgetrennt wird. Als specielle weitere Reactionen werden für Syntonin angegeben: 1) theilweise Coagulation der Lösung in Kalkwasser beim Kochen. 2) Fällbarkeit dieser Lösung nach dem Kochen durch Chlorcalcium oder schwefelsaure Magnesia oder Chlornatrium.

Die Lösung des Syntonin in sehr verdünnter Sodalösung wird durch schwefelsaure Magnesialösung erst beim Kochen gefällt.

In Wasser zertheiltes Syntonin wird beim Kochen dieses Gemenges unlöslich in sehr verdünnter Salzsäure. Mit starker Essigsäure giebt Syntonin eine weisslich trübe Gallert, die sich in Wasser nicht klar löst.

In der Lösung in sehr verdünnter Salzsäure zeigt das Syntonin un-

abhängig vom Concentrationsgrade der Flüssigkeit für gelbes Licht die spec. Drehung = —72°; ungefähr die gleiche spec. Drehung besitzt es, wenn es durch etwas kohlensaures Natron gelöst ist. Erhitzt man die erstere Lösung im verschlossenen Gefässe im Wasserbade, so steigt die spec. Drehung auf —84°,8.

Das Parapepton Meissners*) stimmt in allen seinen Reactionen, wie sie Meissner selbst angiebt, so vollkommen mit dem Syntonin überein, dass man beide für identisch halten muss.

## VI. Amyloïde Substanz.

149. Mit dem Namen amyloïde Substanz hat Virchow einen Körper bezeichnet, der nur pathologisch in feinen concentrisch schaligen Körnchen häufig an dem serösen Ueberzuge der Hirntheile und Nervenanfänge oder als glasglänzende Infiltration in den verschiedensten Organen Leber, Milz, Nieren u. s. w. Ablagerungen bildet, sich oft dabei als Infiltration der Blutgefässwandungen zeigt und meist einen wesentlichen Theil der kleinen Prostatasteinchen ausmacht. Dieser Körper, bisher nur mangelhaft aus den ihn umgebenden Gewebstheilen isolirt, besitzt nach C. Schmidt,**) Friedreich und Kekulé***) die Zusammensetzung C 53,6; H 7,0; N 15,0; O und S 24,4 pCt. (Kuehne und Rudneff fanden in gut gereinigtem Amyloid 15,53 N und 1,3 pCt. S.), stimmt also in derselben mit den Albuminstoffen überein und unterscheidet sich von den coagulirten Albuminstoffen nur dadurch, dass er von Jod röthlich, durch Schwefelsäure und Jod violett oder rein blau gefärbt wird. Wenn man früher annahm, dass dieser Körper Aehnlichkeit mit dem Amylum habe, so wird dies nicht allein dadurch unwahrscheinlich, dass er weder durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure noch durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure und Eintragen dieser Lösung in Wasser Zucker lieferte, sondern es giebt auf die procentische Zusammensetzung sowie das Verhalten gegen Aetzalkalien und Säuren die Beweise, dass er den Albuminstoffen zuzuzählen ist. Concentrirte Salzsäure löst die amyloïde Substanz auf, die Lösung mit Wasser verdünnt giebt einen Niederschlag, der ganz das Verhalten des salzsauren Syntonin zeigt. Durch Lösen in Alkalilauge erhält man aus der amyloïden Substanz ein Albuminat mit allen oben §. 147. angegebenen Eigenschaften.

---

*) Zeitschr. f. rat. Med. Bd. 14. S. 305., vergl. auch E. Bruecke Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. 1859. Bd. 37. S. 41.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 110. S. 250.

***) Virchow Arch. Bd. 16. S. 50.

Zur Darstellung der amyloïden Substanz benutzt man sehr stark infiltrirte Drüsen, besonders Leber oder Milz, extrahirt dieselben nach guter Zerkleinerung und Entfernung von Gefässen und Gallengängen mit kaltem Wasser, kocht einige Zeit mit Wasser, um das Bindegewebe zu entfernen, kocht den Rückstand dann mit Alkohol und Aether zur Auflösung von Fetten und Cholesterin und behandelt die rückständige Masse, welche elastische Fasern und Zellenmembranen noch neben amyloïder Substsnz enthält, nach KUEHNE*) mit gutem Magensaft bei 40° nach vorherigem Auskochen mit salzsäurehaltigem Alkohol. Die Magenverdauung greift das Amyloïd nicht an.

Als Kennzeichen der amyloïden Substanz dient ausser ihrer Unlöslichkeit in Wasser, Aether, Alkohol und verdünnten Säuren die Jodreaction, die bei grösseren Infiltrationen auch mit unbewaffnetem Auge erkannt wird, und die Veränderung der Färbung durch Jod nach Zusatz starker Schwefelsäure. Nach FRIEDREICH's Untersuchungen entsteht diese Substanz aus Fibrinablagerungen.

## VII. Coagulirte Albuminstoffe.

150. Die coagulirten Eiweissstoffe entstehen aus den Albuminen, dem Syntonin, Fibrin, Myosin u. s. w. durch Erhitzen ihrer neutralen Lösungen zum Sieden oder durch längere Einwirkung von Alkohol, nur die alkalischen Lösungen bilden keine coagulirten Albuminstoffe. Eieralbumin wird auch durch starke Salzsäure sowie durch Aether in einen coagulirten Albuminstoff umgewandelt. Die aus ihren Lösungen durch Neutralisiren ausgeschiedenen Albuminate sowie das Caseïn gehen beim Erhitzen in coagulirte Albuminstoffe über. Ueber das chemische Verhalten dieser coagulirten Eiweisskörper ist nur sehr wenig bekannt. Sie lösen sich nicht in Wasser, Alkohol und anderen indifferenten Flüssigkeiten, schwer in verdünnten Aetzalkalilaugen, besonders schwer in Ammoniak. In Essigsäure quellen sie und lösen sich allmälig, in sehr verdünnter Salzsäure sind einige, vielleicht alle (z. B. die aus Eieralbumin, Serumalbumin, Fibrin, Syntonin) so gut wie unlöslich. Durch Lösungen von Pepsin in sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure (vergl. §. 156) werden sie bei der Bluttemperatur zunächst in Syntonin und Peptone umgewandelt. In concentrirter Salzsäure werden sie gelöst unter Bildung von Syntonin und peptonähnlichen linksdrehenden Körpern, die beim Erhitzen ihrer neutralen Lösungen nicht gefällt werden. Bei der Behandlung mit Aetzalkali verwandeln sie sich in Alkalialbuminate. Ihre Lösungen in

*) VIRCHOW Arch. Bd. 33.

Essigsäure werden schon kalt durch concentrirte Salzlösungen gefällt, die Lösungen in Ammoniak geben beim Kochen unter Entweichen von Ammoniak Niederschläge.

## VIII. Peptone.

151. Durch den sauren Magensaft werden alle Albuminstoffe mit Ausnahme der beiden Albumine in Körper umgewandelt, die Peptone genannt sind und deren Eigenschaften weit von denen der übrigen Albuminstoffe abweichen. Die Peptone finden sich nur im Magen- und Dünndarm-Inhalte, schon im Chylus sind sie nicht mehr nachweisbar, man kennt aber bis jetzt kein Mittel, sie künstlich in andere Albuminstoffe zu verwandeln. Sie sind leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol oder Aether, werden aber aus der wässrigen Lösung durch Alkohol schwer gefällt und bleiben bei dieser Fällung unverändert, auch das Kochen ihrer Lösung verändert sie nicht; die linksseitige Circumpolarisation, welche allen Peptonen eigen ist, bleibt nach dem Kochen unverändert dieselbe. Die Peptone werden weder durch Säuren noch durch Alkalien gefällt, auch nicht bei Gegenwart von viel Alkalisalz; ebensowenig giebt Essigsäure und Ferrocyankalium einen Niederschlag; dagegen treten Fällungen ein, wenn die Lösung der Peptone mit Quecksilberchlorid oder Bleiessig und Ammoniak versetzt werden. Ueber die Eigenschaften der durch Pancreasferment oder Darmsaft gebildeten Peptone vergl. KUEHNE Lehrbuch der physiol. Chemie, DIAKONOW*), LEUBE**).

Den Peptonen sehr ähnliche Körper bilden sich bei der Behandlung von Albuminstoffen mit viel concentrirter Salzsäure.

Der von MEISSNER***) als Metapepton bezeichnete Körper gehört jedenfalls nicht den eigentlichen Peptonen zu; im Uebrigen sind seine Eigenschaften zu wenig ermittelt, als dass es möglich wäre, ihn hier zu schildern. Es ist unzweifelhaft, dass es mehre verschiedene Peptone giebt, aber die bis jetzt bekannten Eigenschaften sind zur scharfen Unterscheidung derselben noch nicht genügend.

Das von SCHERER beschriebene Metalbumin wird geschildert†) als gefunden in einer durch Paracentese entleerten schleimig zähen hydropischen Flüssigkeit. In der verdünnten Flüssigkeit bewirkte weder Essigsäure noch Salzsäure Niederschläge; beim Sieden derselben trat Trübung ein, nach dem Sieden zugefügte Essigsäure bewirkte keine flockige Fällung. Ebensowenig wurde durch Essigsäure und Ferrocyankalium ein Niederschlag erhalten. Die durch Alkohol bewirkte Fällung war in Wasser wieder löslich.

---

*) DIAKONOW in HOPPE-SEYLER med. chem. Untersuch. Heft 2. 1867.

**) LEUBE Centralbl. f. d. med. Wiss. 1868. No. 19.

***) MEISSNER Zeitschr. f. rat. Med. Bd. 7. 8. 10. 12. 14.

†) SCHERER Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 82. S. 135.

Paralbumin ist gleichfalls von SCHERER eine Substanz genannt, die bis jetzt nur in Oracialcysten aufgefunden ist und durch die ausserordentlich schleimige fadenziehende Beschaffenheit der sie enthaltenden Flüssigkeiten sich leicht kenntlich macht. Solche Flüssigkeiten ziehen oft fusslange Fäden und machen es schwer, einen Theil von ihnen durch Schöpfen oder Giessen zu entnehmen. Durch Alkohol wird das Paralbumin gefällt, auch nach längerem Stehen unter Alkohol durch mässig warmes Wasser wieder gelöst. Mit Wasser mischt sich Paralbuminlösung in jedem Verhältniss, aber nur vermöge seines Alkaligehaltes, denn durch viel Wasser und Kohlensäure oder sehr verdünnte Essigsäure wird es ausgefällt. Durch Alkohol wird das Paralbumin zusammen mit einem Theil des Alkali in Verbindung gefällt, da nun in diesem Niederschlage ausserdem ein Körper enthalten ist, der in Wasser wie Glycogen mit milchiger Opalescenz löslich, in Alkohol unlöslich ist und der mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, Kupferoxydhydrat, Wismuthoxyd reducirt und mit Aetzalkali sich bräunt, so bleibt es fraglich, ob das Paralbumin ein besonderer Eiweissstoff ist, jedenfalls ist er noch nie rein dargestellt, ausserdem kann der in Wasser unter Opalescenz lösliche aber durch Jod gelb gefärbte Körper leicht mit Glycogen verwechselt werden. HAERLIN*) fand in dem durch Alkohol gefällten Paralbumin C 51,8; H 6,9; N 12,8; O 26,8; S 1,7 pCt., also eine Zusammensetzung, welche von der anderer Albuminstoffe ziemlich abweicht, durch geringen C und besonders N gehalt, hohen O und S gehalt.

W. KUEHNE**) hat ferner einen sehr interessanten Eiweisskörper in dem wässrigen Auszug des todtenstarren Muskels gefunden, der unabhängig von der Reaction der Flüssigkeit gegen 45° coagulirt. Das bei dieser Temperatur gebildete Gerinsel ist unlöslich in verdünnter Chlornatriumlösung, entspricht den coagulirten Eiweissstoffen; es ist im Uebrigen dieser Körper noch nicht isolirt und nichts Specielleres von ihm bekannt.

Protsäure hat LIMPRICHT***) einen amorphen Körper von der Zusammensetzung der Albuminstoffe genannt, den er im Wasserextracte des Fleisches vom Plözen (Leucistus rutilus) fand, als er zum abgedampften und von phosphorsauren Salzen und Kreatin befreiten syrupösen Extracte eine geringe Menge Schwefelsäure hinzufügte. Die flockig ausfallende Protsäure war schwer löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkalien. Das Barytsalz enthielt 6,5 pCt. Ba. Die essigsaure Lösung wurde durch Ferrocyankalium nicht gefällt. Weder im Fleische anderer Fische noch in dem warmblütiger Thiere wurde dieser Körper aufgefunden.

Spermatin ist von Bestandtheil des menschlichen Samens genannt, der den Globulinen oder Albuminaten zugehört.

---

*) Chem. Centralbl. 1862. No. 56.

**) W. KUEHNE Untersuchungen über das Protoplasma etc. Leipzig 1864.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 127. S. 188.

# Proteïde.

## Körper, welche durch Spaltung neben andern Stoffen Eiweissstoffe liefern.

### Haemoglobine oder Blutfarbstoffe.

152. Die Blutfarbstoffe, auch Haematoglobuline oder Haemoglobine*) genannt, bilden die Hauptmasse der rothen Blutkörperchen der Wirbelthiere, finden sich gelöst in einigen Muskeln von Säugethieren in sehr geringer Menge, ebenso gelöst im Blute weniger Avertebraten, z. B. des Regenwurms.

Aus dem Blute eines jeden Wirbelthieres kann man Haemoglobin in amorphem Zustande gewinnen, aus dem Hunde-, Katzen-, Igel-, Hamster-, Meerschweinchen-, Ratten-, Gänse- u. s. w. Blut erhält man es auch krystallisirt; nur schwierig aus Menschenblut. KUEHNE gewann nach einer eigenthümlichen Methode reichlich Blutfarbstoffkrystalle aus Pferdeblut.

Zur Darstellung möglichst reiner Haemoglobinkrystalle mischt man das defibrinirte Blut mit dem mindestens 10fachen Vol. einer Kochsalzlösung, welche auf 1 Vol. gesättigte Lösung 9 bis 19 Vol. Wasser enthält, lässt ein oder zwei Tage an einem kühlen Orte ruhig stehen, so dass der grösste Theil der Blutkörperchen sich zu Boden senkt, giesst dann soweit als möglich die Flüssigkeit vom Niederschlage ab, bringt letzteren mit nicht zu viel Wasser in einen Kolben, giesst etwa ebensoviel Aether hinzu, schüttelt das Ganze gut um, giesst nach kurzem Stehen den Aether ab, filtrirt möglichst schnell durch ein Faltenfilter, mischt das Filtrat nach dem Abkühlen auf 0° mit $\frac{1}{4}$ seines Volumen Weingeist, der gleichfalls auf 0° erkaltet war, und lässt bei —5° bis —10° einige Tage stehen. Ratten-, Meerschweinchen-, Eichhörnchen- und Hundehaemoglobinkrystalle bilden sich meist beim Schütteln der Blutkörperchen mit Aether so schnell, dass beim nachherigen Filtriren ein Theil derselben auf dem Filter bleibt; zeigt dies die mikroskopische Untersuchung, so löst man dieselben durch Digestion mit nicht zu viel Wasser bei etwa 40° im Wasserbade, filtrirt dann schnell, lässt auf 0° erkalten, fügt $\frac{1}{4}$ Vol. kalten Weingeist hinzu und lässt kalt stehen.

*) HOPPE-SEYLER Med. Chem. Untersuchungen. Tübingen, Heft 2 und 3. 1867 und 1868; ausserdem PREYER in PFLÜGER Arch. f. d. ges. Physiol. 1868. S. 395., auch HEYNSIUS Onderzoekingen gedaan in het physiol. Labor. der Leidsche Hoogschool Leiden 1869.

Auf diese Weise ist man auch im Stande, die gebildeten kalt abfiltrirten und ausgepressten Krystalle mehrmals umzukrystallisiren.

Die Krystalle der Haemoglobine sind meist mikroskopisch sehr selten über eine Linie lang, von verschiedener Form, je nach der Thierspecies, aus deren Blute sie gewonnen sind. Die Krystalle der Truthühner sind, wie es scheint allein regulär, oft ziemlich grosse Würfel mit seltenen Octaëderflächen; die des Eichhorns sind 6seitige Tafeln des hexagonalen Systems, die Tetraëder oder Octaëder des Meerschweinchen- und Rattenblutes scheinen dem rhombischen Systeme zuzugehören, die Krystalle des Hundeblutes (meist lange 4seitige Prismen) und die rhombischen Tafeln des Gänsehaemoglobin sind rhombisch oder monoclinoëdrisch. Ebenso wie in der Form unterscheiden sich die Krystalle verschiedener Blutarten auch im Gehalte an Krystallwasser und in der Zusammensetzung; im Mittel sind nämlich folgende Werthe für sie gefunden (das Krystallwasser auf die mit der Luftpumpe getrockneten Krystalle berechnet, im Uebrigen auf die getrocknete Substanz bezogen)*).

| Krystalle vom | Krystallwasser | C | H | N | O | S | Fe | $P_2O_5$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Hunde | 3—4 pCt. | 53,85 | 7,32 | 16,17 | 21,84 | 0,39 | 0,43 | — |
| v. der Gans | 7 „ | 54,26 | 7,10 | 16,21 | 20,69 | 0,54 | 0,43 | 0,77 |
| v. Meerschweinchen | 6 „ | 54,12 | 7,36 | 16,78 | 20,68 | 0,58 | 0,48 | — |
| v. Eichhörnchen | 9,4 „ | 54,09 | 7,39 | 16,09 | 21,44 | 0,40 | 0,59 | — |

Auch in der Löslichkeit im Wasser zeigen die Krystalle verschiedener Blutarten erhebliche Verschiedenheiten; am schwierigsten lösen sich die des Meerschweinchen- und des Rattenblutes, leichter die des Eichhörnchen-, dann folgen die des Hundeblutes und am leichtesten löslich, daher auch am schwierigsten darzustellen sind die Krystalle der Vogelblutarten. Während aus diesen Verschiedenheiten der Zusammensetzung sich ergiebt, dass die Krystalle der einzelnen Blutarten verschiedene Körper sind, zeigen dieselben doch in andern chemischen und physikalischen Eigenschaften wieder so grosse Uebereinstimmung, dass man sie als nahe zusammengehörig ansehen muss.

Die Krystalle sowie ihre wässrigen Lösungen enthalten lose gebundenen Sauerstoff, welcher durch die Luftpumpe und Erwärmen ausgetrieben werden kann, leichter aus der Lösung als aus den Krystallen. Dieser Sauerstoff ist mit dem Haemoglobin in chemischer Verbindung, die Substanz der Krystalle kann daher zum Unterschiede von dem von lose gebundenem Sauerstoff befreiten Körper als Oxyhaemoglobin bezeichnet werden. Nach der Entfernung dieses Sauerstoffs zeigen die

*) Hoppe-Seyler Med. Chem. Untersuchungen Heft 3. S. 370. 1868.

Blutfarbstoffe sämmtlich viel grössere Löslichkeit in Wasser und krystallisiren entweder gar nicht oder sehr schwer, die Krystallisation tritt dann schnell ein, wenn zur concentrirten Lösung etwas Sauerstoff hinzutritt.

Die Krystalle sowie ihre Lösungen haben schön blutrothe Farbe, nach dem Trocknen geben sie ein ziegelrothes Pulver, absorbiren am wenigsten das Licht vom Anfang des Spectrum bei Roth bis zu ¾ des Spectralabschnitts zwischen den Linien C und D des Sonnenspectrum. Das letzte an der Linie D anliegende Viertel dieses Raumes zwischen C und D wird schon viel stärker absorbirt; treibt man jedoch durch einen Strom Kohlensäure oder besser Wasserstoff den Sauerstoff aus, so absorbirt die Lösung das Licht von a bis B am wenigsten, alles übrige Licht wird viel kräftiger absorbirt als durch sauerstoffhaltige Haemoglobinlösungen und selbst dieses Licht zwischen a und B wird von den Oxyhaemoglobinlösungen viel weniger als von gleichconcentrirten Lösungen der reducirten Haemoglobine absorbirt.

Auf diesen optischen Verhältnissen beruht ohne Zweifel die Aenderung der Farbe und Durchsichtigkeit des Blutes und wässriger Blutlösungen, wenn sie aus dem venösen Zustande in den arteriellen übergeführt werden und umgekehrt. Das frisch aus der Vene entnommene Blut von Thieren zeigt starke Absorption des Lichtes von B bis über C hinaus im Spectrum, welche sogleich verschwindet, wenn man das Blut mit Luft schüttelt.

Verdünnt man eine concentrirte Haemoglobinlösung mit Wasser, so zeigt dieselbe immer in gleicher Dicke der Schicht untersucht (vergl. §. 16.) schnelle Aufhellung bis zur Frauenhofer'schen Linie D, bald tritt dann auch Licht zwischen E und F im Grün auf; beim weiteren Verdünnen breitet sich das Spectrum über F hin aus, während zugleich etwa in der Mitte zwischen D und E ein heller gelbgrüner Streifen erscheint; beim fortgesetzten Verdünnen erscheint allmälig das ganze Spectrum bis zum Violett und nur die in der Farbendrucktafel I. im Anhange Fig. 5. dargestellten Absorptionsstreifen bleiben noch beim Verdünnen bis zum Gehalte von 1 Grm. Haemoglobin in 10000 Ccm. Flüssigkeit deutlich sichtbar, wenn man diese Lösung in der Dicke von 1 Cm. Flüssigkeitsschicht im Spectralapparate mit Sonnenlicht untersucht. Die in Fig. 5. der Farbendrucktafel gegebene Darstellung entspricht dem Gehalte von 1 Grm. Haemoglobin in 1 Liter Lösung bei 1 Cm. Dicke der Flüssigkeitsschicht. Der näher bei D liegende Streifen ist dunkler und schärfer begrenzt als der andere und verschwindet schliesslich beim fortgesetzten Verdünnen ein wenig später als der

andere. Lässt man eine passend verdünnte Blutlösung verschlossen einige Zeit stehen, oder fügt man zu ihr einige Tropfen Schwefelammonium oder einer ammoniakalischen Lösung von weinsaurem Zinnoxydul oder weinsaurem Eisenoxydul oder anderer in alkalischen Flüssigkeiten stark reducirend wirkender Substanzen, so verschwindet allmälig die arterielle Färbung der Lösung und bei ihrer Untersuchung im Spectrum zeigt sich der helle Zwischenraum zwischen den obigen beiden Streifen verschwunden, die Streifen selbst werden blasser und es bildet sich das in Fig. 6. auf der Farbendrucktafel dargestellte Spectrum des reducirten Haemoglobin characterisirt durch ein breites schlecht begrenztes Absorptionsband, dessen dunkelstes Feld etwa die Mitte zwischen D und E einnimmt, zugleich erweist sich das Blau viel weniger absorbirt als in einer gleichconcentrirten Oxyhaemoglobinlösung. Schüttelt man eine solche Lösung von reducirtem Haemoglobin nur kurze Zeit mit Sauerstoff oder Luft, so treten sofort die beiden Streifen des Oxyhaemoglobin im Spectrum wieder auf, verschwinden aber bald von Neuem, wenn noch reducirende Substanz vorhanden ist.

153. Unter 0° völlig getrocknetes Oxyhaemoglobin lässt sich ohne Zersetzung auf 100° erhitzen; die geringste Menge Wasser dagegen lässt es schon bei gewöhnlicher Temperatur, viel schneller beim Erhitzen zerfallen. In verdünnter Lösung ist es haltbarer als in concentrirter; je höher die Temperatur, desto schneller die Zerlegung; verdünnte Lösungen können sogar für kurze Zeit auf 70° bis 80° ohne bemerkbare Zersetzung erhitzt werden; erhält man dagegen diese Temperatur für einige Minuten, so wird das Haemoglobin vollständig in Haematin und coagulirten Albuminstoff gespalten unter bedeutender Farbenänderung und Gerinnung. Durch Alkohol werden Haemoglobinlösungen zunächst gefällt, der zunächst entstehende hellrothe Niederschlag ist in Wasser noch löslich, allmälig (schneller beim Erhitzen) geht die Farbe des Niederschlags in Braun über, und damit ist die Spaltung in coagulirten Albuminstoff und Haematin geschehen. In sehr wässrigem Spiritus ist Oxyhaemoglobin etwas löslich und bei niederer Temperatur auch in dieser Lösung ziemlich beständig. Durch pulveriges kohlensaures Kali wird es aus seiner wässrigen Lösung zunächst ohne Veränderung gefällt, wenn die Temperatur niedrig ist; im Uebrigen sind keine Körper bekannt, welche Fällung des Haemoglobin ohne seine Zersetzung bewirken. Weder durch Bleiessig noch durch salpetersaures Silber wird es gefällt, aber beim Stehen damit in der Lösung bald zerlegt. Alkalien und besonders schnell Säuren bewirken Spaltung ohne vorherige Fällung, ebenso wirkt Ozon. Diese Spaltung geschieht um so schneller, 1) je concen-

trirter die Säure oder das Alkali ist, 2) je mehr davon zugesetzt ist, 3) je concentrirter die Haemoglobinlösung und 4) je höher die Temperatur ist. Dabei bildet sich nur dann ein Niederschlag, wenn der entstehende Albuminstoff in der Flüssigkeit unlöslich ist. So tritt diese Zersetzung ohne Niederschlag ein bei Einwirkung von Essigsäure, Weinsäure, Kalilauge u. s. w. Dagegen entsteht Niederschlag, wenn hinreichend Schwefelsäure oder Salpetersäure zugesetzt war. Löst man Haemoglobin unter Zusatz von einer Spur Chlornatrium in starker Essigsäure und erwärmt oder lässt einige Tage stehen, so fällt allein Haemin (vergl. §. 124.) in meist mikroskopischen Krystallen aus. Durch Aetzammoniak wird Haemoglobin nur sehr langsam in Haematin und Albuminkörper gespalten, durch kohlensaure Alkalien erst beim Erwärmen angegriffen; bei gewöhnlicher Temperatur erhalten sich Haemoglobinlösungen besser, wenn etwas kohlensaures Alkali hinzugefügt ist, als wenn sie neutral sind. Schon die schwächsten Säuren dagegen zeigen baldige Einwirkung; in einer mit Kohlensäure gesättigten Lösung zerlegt sich Haemoglobin schneller als in neutraler Lösung.

Bei allen diesen Spaltungen des Haemoglobin entstehen neben Haematin, coagulirbaren Albuminstoffen noch geringe Mengen anderer Körper, besonders Ameisensäure, Buttersäure, vielleicht auch andere fette flüchtige Säuren. Alle diejenigen Salze, besonders schwerer Metalle, welche unter Bildung basischer Verbindungen leicht Säuren abgeben und die löslichen Albuminstoffe coaguliren, zerlegen auch schnell das Haemoglobin, während die neutralen Salze der Alkalien und alkalischen Erden fast sämmtlich ohne Einwirkung sind.

Schwefelwasserstoff wirkt auf Haemoglobin nicht ein, während dies Gas das Oxyhaemoglobin zersetzt; bei gleichzeitiger Einwirkung von Sauerstoff und Schwefelwasserstoff bildet sich ein schmutzig grüner nicht krystallisirbarer, wie es scheint schwefelreicherer Körper, zugleich scheidet sich Schwefel und etwas Albuminstoff aus. Aehnlich wirkt Arsenwasserstoff.

Mit mehren Gasen geht das Haemoglobin ähnliche Verbindungen ein, wie im Oxyhaemoglobin mit Sauerstoff*).

Kohlenoxydhaemoglobin krystallisirt aus einer warm bereiteten concentrirten Haemoglobinlösung nach Durchleiten von Kohlenoxyd, Abkühlen auf 0°, Zusatz von ¼ Vol. kalten Alkohol und Stehenlassen bei 0° in schönen oft ziem-

*) Ausführliches ist über diese Verbindungen sowie überhaupt über den Blutfarbstoff gehandelt in Hoppe-Seyler med. chem. Untersuchungen. Tübingen, Heft 2 und 3. 1867 und 1868.

lich grossen, bläulich rothen Krystallen aus. Die Krystalle sind schwieriger löslich in Wasser und haltbarer als die Oxyhaemoglobinkrystalle.

Stickoxydhaemoglobin wurde von L. HERMANN durch Behandlung von Oxyhaemoglobin oder Kohlenoxydhaemoglobin mit Stickoxyd erhalten. Die Affinität des Haemoglobin zum Stickoxyd ist grösser als die zum Kohlenoxyd.

Acetylenhaemoglobin erhielten BISTROW und LIEBREICH durch Einwirkung von Acetylen auf Haemoglobinlösungen; diese Verbindung ist wenig beständig.

Oxyhaemoglobin kann sich endlich mit Blausäure zu einer leicht zersetzlichen Verbindung vereinigen. Alle diese Verbindungen des Haemoglobin sind isomorph und Sauerstoff, Kohlenoxyd, Stickoxyd u. s. w. vertreten sich in ihnen nicht nach Aequivalenten, sondern nach Moleculen.

Eine unlösliche Modification von Haemoglobin endlich findet sich zuweilen in alten Strumacysten, in welche Blut sich ergossen hatte. Dieselbe tritt in Form eines ziegelrothen Niederschlags, der aus blutkörperchenähnlichen, runden stark lichtbrechenden Körperchen besteht, auf, ist in Wasser oder Alkohol unlöslich und unveränderlich, wird aber durch Säuren oder Alkalien wie das Haemoglobin zerlegt. Dieser Körper enthält ebensoviel Eisen als das Haemoglobin und giebt beim Veraschen ausser dem Eisenoxyd noch etwas kohlensauren Kalk.

Methaemoglobin ist ein Zwischenprodukt der spontanen Umwandlung des Haemoglobin in Haematin und Albuminstoffe oder der Einwirkung des Ozon genannt, dessen Existenz noch sehr zweifelhaft ist. Lässt man eine Haemoglobinlösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so zeigt sie bald im Spectrum einen Absorptionsstreifen im Roth zwischen C und D näher bei C, giebt dann auch mit Bleiessig einen braunen Niederschlag und hat sehr schwach saure Reaction angenommen. Auch in Cysten der Ovarien, Struma, Hydrocele u. s. w., in welche früher Blutextravasate erfolgt sind, findet sich häufig ein brauner in Wasser löslicher Körper, der gegen schwache Säuren, Alkalien, Schwefelammonium grössere Beständigkeit in den optischen Eigenschaften zeigt als das Haematin. Es ist jedoch ein solcher Körper noch nicht dargestellt. Der Absorptionsstreif, welchen das Methaemoglobin hervorruft, hat ungefähr die nämliche Lage als der in Fig. 8. im nächsten Paragraphen in No. 6 abgebildete erste Absorptionsstreif des Haematin in schwefelsäurehaltigem Alkohol.

### Nachweis des Haemoglobin, des Methaemoglobin und Haematin.

154. Die Nichtfällbarkeit des Haemoglobin durch Bleiessig, auch die Nichtfällbarkeit durch dieses Reagens und Ammoniak machen es nicht schwierig, das Haemoglobin von anderen Farbstoffen zu trennen, doch darf man den Bleiessig nur so lange zur Flüssigkeit, in der man eine derartige Trennung ausführen will, hinzufügen, als noch weiterer Niederschlag bewirkt wird, da einerseits durch einen Ueberschuss des Bleisalzes Methaemoglobin und andere gefällte Stoffe wieder gelöst werden und ausserdem das Haemoglobin selbst durch die Gegenwart des Bleiessigs in seiner spontanen Zerlegung beschleunigt wird. Alle Reactionen, in denen es sich um Haemoglobinnachweis handelt, müssen

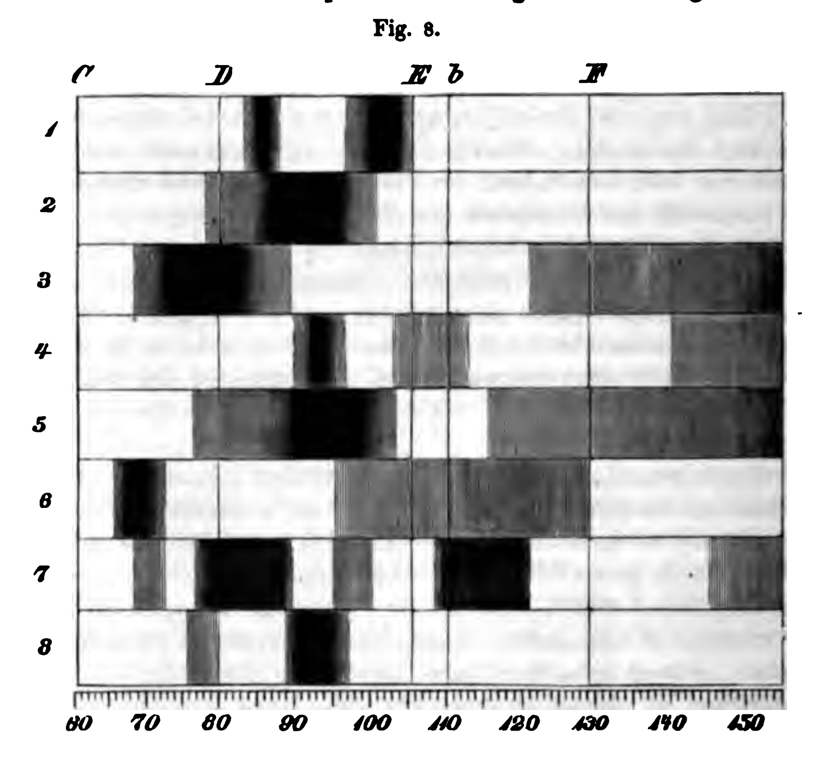
bei niedriger Temperatur am Besten bei 0° und möglichst schnell vorgenommen werden. Sind mit Bleiessig und Ammoniak die übrigen Farbstoffe entfernt, so ergiebt die Untersuchung mit dem Spectralapparate die An- oder Abwesenheit des Haemoglobin (vergl. §. 16.). Die in der Farbendrucktafel Fig. 5. und im unten beigefügten Holzschnitt als No. 1. dargestellten 2 Absorptionsstreifen bieten das sicherste Mittel zur Erkennung dieses leicht zersetzlichen Körpers. Zur Bestätigung dient dann noch die Dunkelfärbung der Flüssigkeit bei längerem Einleiten von Kohlensäure, Wiederhellfärbung beim Schütteln mit atmosphärischer Luft, Grünfärbung der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff und Sauerstoff, der Eisengehalt des durch Kochen abgeschiedenen Coagulum, die Bildung der Haeminkrystalle, wenn man eine Portion im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstet und den Rückstand auf einem Uhrglase mit einem Körnchen Kochsalz und einigen Tropfen Eisessig zum Kochen erhitzt und die Essigsäure dann auf dem Wasserbade verdunsten lässt. Man untersucht dann den Rückstand, der nicht mehr nach Essigsäure riechen darf, mit dem Mikroskope bei etwa 300facher Vergrösserung.

Methaemoglobin lässt sich öfters mit dem Spectralapparate ohne Weiteres in den Flüssigkeiten nach den §. 16. beschriebenen Verfahren nachweisen. Ist der Streif zwischen C und D (vergl. §. 153.) nicht hinreichend deutlich, so fällt man die Flüssigkeit mit Bleiessig, so lange ein Niederschlag entsteht, filtrirt den Niederschlag ab, zertheilt denselben in wenig Wasser, zerlegt durch allmälig zugesetzte Portionen kohlensaures Natron bis zur völligen Lösung des Farbstoffs, filtrirt das kohlensaure Blei ab, und untersucht die Lösung mit dem Spectralapparate. Ausser diesem Spectralverhalten dient dann der Eisengehalt des beim Kochen der schwach angesäuerten Lösung sich abscheidenden Coagulum und die Bildung von Haeminkrystallen aus der mit der Luftpumpe über Schwefelsäure abgedampften Lösung nach der oben beschriebenen Methode zur Bestätigung.

Der beigefügte Holzschnitt Fig. 8. giebt wohl besser als es eine Beschreibung vermöchte, eine Vorstellung von den Spectralerscheinungen, welche das Haemoglobin und Haematin unter verschiedenen Verhältnissen veranlassen. In Fig. 8. giebt No. 1 das Spectrum des Oxyhaemoglobins, 2 das des reducirten Haemoglobins, 3 das Haematin in sehr verdünnter Natronlauge gelöst, 4 derselben Lösung wie 3, aber mit Schwefelammonium reducirt. 5 Spectrum der Lösung von 3 mit Cyankalium versetzt, 6 Spectrum des Haematin, gelöst in schwefelsäurehaltigem Alkohol. Von dem in concentrirter Schwefelsäure gelösten und

durch Wasser gefällten eisenfreien Haematin giebt 7 das interessante Spectrum der Lösung in sehr verdünnter Sodalösung, 8 das der Lösung dieses Körpers in schwefelsäurehaltigem Alkohol. Durch reducirende Stoffe werden diese letzteren Spectralerscheinungen nur schwierig verändert.

Fig. 8.




## Schleimstoffe.

**Mucin** C 52,2, H 7,0, N 12,6, O 28,2 pCt. (SCHERER).
C 48,9 6,8 8,5 35,8 „ (EICHWALD).

155. Mucin, gewöhnlich im Speciellen Schleimstoff genannt, findet sich gelöst in verschiedenen Secreten, besonders in der Galle und Synovia, auch der normale Harn enthält Spuren davon; auf den Schleimhäuten der Luftwege und des Darmcanals ist es im mehr oder weniger zähen Schleime enthalten, welcher von dem Epithelialüberzuge zum Theil in den Drüsenbälgen abgeschieden wird. In vielen Ovarialcysten befinden sich mucinhaltige Flüssigkeiten, auch die Ranulaflüssigkeit enthält einen derartigen Stoff gelöst (der aber Stärke in Zucker verwandelt). In der WHARTON'schen Sulze soll Mucin enthalten sein.

Man stellt Mucin aus filtrirter Ochsengalle dar durch Fällung derselben mit Alkohol, Auswaschen des Niederschlags mit verdünntem Weingeist, Lösen des Rückstandes in Wasser und Fällung durch Essigsäure. Das auf diese Weise dargestellte Mucin enthält noch etwas Gallenfarbstoff; aus anderen Flüssigkeiten erhält man es wohl frei hiervon, dabei aber doch noch unreiner, besonders enthält es dann Detritus von Epithelzellen. Nur aus Speicheldrüsen erhält man nach STAEDELER*) das Mucin rein, wenn man dieselben gut zerkleinert, mit Wasser das Blut u. s. w. abspült, mit viel Wasser den Rückstand anrührt und filtrirt. Das Filtrat mit Essigsäure allmälig versetzt wird immer zäher und giebt beim weiteren Zusatz der Säure einen faserig flockigen Niederschlag, der durch Alkohol und Aether von Fett befreit wird.

EICHWALD**) stellte Mucin aus Weinbergschnecken, aus Sehnen u. s. w. nach folgendem Verfahren dar. Die von der Schale befreiten Schnecken, in Stücke zerschnitten, werden mit gereinigtem Sande zum dicken Brei zerrieben. Dieser Brei wird mit Wasser gekocht und filtrirt. Das dickliche schmutzigbraune Filtrat mit überschüssiger Essigsäure versetzt, einige Stunden stehen gelassen, der Niederschlag von der Flüssigkeit getrennt, mit essigsäurehaltigem Wasser gewaschen, bis das Filtrat durch Gerbsäure nicht mehr gefällt wird, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction. Den Rückstand lässt man mit überschüssigem sehr verdünnten Kalkwasser in einem verschlossenen Gefässe über Nacht stehen, wodurch das Mucin allmälig gelöst wird, filtrirt dann, fällt das Filtrat nochmals mit concentrirter Essigsäure in grossem Ueberschusse, filtrirt und wäscht wieder zunächst mit essigsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser aus, bringt das noch gequollene Mucin in Alkohol und bewahrt es darin auf. Aus schleimigen Flüssigkeiten des menschlichen Körpers erhält man das Mucin nach einem ähnlichen Verfahren.

Das Mucin quillt in Wasser hoch auf ohne sich eigentlich zu lösen, diffundirt sich also nicht durch Pergamentpapier in Wasser. Anwesenheit gewisser Alkalisalze vergrössert Quellung; alle diese gequollenen Massen zeigen Opalescenz, welche der Lösung des Mucin in Aetzalkalien fehlt. Durch Alkohol verdünnte Mineralsäuren, sowie durch organische Säuren wird das Mucin gefällt; concentrirte Mineralsäuren lösen es theilweise, die Lösungen geben mit Wasser Niederschläge. Die Anwesenheit von Alkalisalzen erleichtert die Lösung in Säuren. Kalk- und Barytwasser

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 111. S. 14.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 134. p. 177. Chem. Centralbl. 1866. No. 14.

lösen es leicht. Die neutralen oder alkalischen Lösungen des Mucin werden nicht gefällt durch Kupfervitriol, Quecksilberchlorid, Silbersalpeter, Eisenchlorid, Bleizucker, Gerbsäure, wohl aber durch Bleiessig. Mit MILLONS Reagens giebt es rosenrothe Färbung, mit Salpetersäure gelbe, auf Ammoniakzusatz braune Färbung. Beim Kochen mit organischen oder verdünnten anorganischen Säuren wird es nach EICHWALD in Acidalbumin, Traubenzucker und unbekannte andere Stoffe gespalten.

Pyin hat man einen Körper genannt, der oft im Eiter vorkommen soll und wie das Mucin durch Essigsäure, auch durch wenig Salpetersäure oder Salzsäure gefällt und durch überschüssige Mineralsäuren wieder gelöst wird, während der Niederschlag in Essigsäure nicht löslich ist. Die mit Salzsäure bereitete Lösung des Pyin soll durch Ferrocyankalium nicht gefällt werden. Von Mucin unterscheidet es sich allein durch seine Fällbarkeit auf Zusatz von Quecksilberchlorid oder Bleizuckerlösung. Dieser Körper ist noch nicht hinreichend untersucht, so dass man ihn nicht weiter charakterisiren kann; ein normaler Eiter enthält keinen Körper, der mit dem Pyin oder Mucin Aehnlichkeit hätte; der durch Essigsäure im Eiterserum bewirkte Niederschlag löst sich in Chlornatriumlösung oder in überschüssiger Essigsäure und besteht aus einem Albuminstoffe.

## Pepsin.

156. Pepsin ist ein noch nicht völlig isolirter mucinähnlicher Körper genannt, der im Magensafte die Verwandlung der Albuminstoffe in Peptone bewirkt. Das Pepsin wird durch essigsaures Bleioxyd, auch durch Alkohol gefällt und nach BRUECKE's*) Entdeckung wird es aus der Lösung niedergerissen, wenn sehr feinkörnige Niederschläge, phosphorsaurer Kalk, Cholesterin in demselben erzeugt werden.

Viel einfacher als nach dem von BRUECKE angegebenen Verfahren wird nach der von KRASILNIKOW zuerst benutzten Methode reines Pepsin erhalten. Guter filtrirter Magensaft wird der Dialyse unterworfen, mit grossen Mengen häufig gewechseltem destillirten Wasser. Alle Bestandtheile des Magensaftes gehen in das Wasser über, das Pepsin bleibt allein zurück.

So wie durch phosphorsauren Kalk oder Cholesterin, wird das Pepsin auch durch Thierkohle und Schwefelmilch aus seinen Lösungen niedergerissen.

Um im Harne Pepsin nachzuweisen, verfuhr BRUECKE in der Weise, dass er zu ein Paar Liter desselben verdünnte Phosphorsäure setzte, dann mit Kalkwasser neutralisirte, filtrirte, den Niederschlag mit sehr verdünnter Salzsäure löste, in die Lösung eine Flocke gut ausgewaschenen

*) Sitzungsber. der Wien. Acad. Bd. 43. S. 602.

Blutfibrins einbrachte, verdünnte, bis das Fibrin gut quoll, und nun ein Paar Tage bei 38° digerirte. Zum Nachweis des Pepsin in den Muskeln stellte er aus dem kalten Wasserextracte der zerhackten Muskeln in derselben Weise Pepsinlösung dar, wie er sie zur Darstellung derselben aus Magenschleimhaut beschrieben hat.

**Zuckerbildende Fermente in Speichel- und Pancreasflüssigkeit.**

157. Die zuckerbildenden Fermente des Speichels und des Pancreassecretes u. s. w., deren Einwirkung auf Stärke schon längst bekannt waren, sind von DANILEWSKY*) und COHNHEIM**) auf ähnlichem Wege durch Fällung mit phosphorsaurem Kalk aus jenen Secreten abgeschieden, wie sie BRUECKE zur Darstellung der reinen Pepsinlösung zuerst benutzte.

Diese Fermente (vielleicht ist es überall derselbe Körper) sind hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften nicht weiter bekannt, als dass man weiss, dass sie durch Zusatz von verdünnter Phosphorsäure und nachheriger Neutralisation mit Kalkwasser aus diesen Secreten abgeschieden werden können, dass auch ätherische Cholesterinlösung beim Zumischen und nachherigen Verdunsten dieselben mit niederreisst, dass man sie aus dem Niederschlage mit Wasser auslaugen und durch absoluten Alkohol wieder fällen kann; verdünnter Alkohol löst sie wieder auf. Man kann sie trocknen bei gewöhnlicher Temperatur ohne Zerstörung, bei 100° werden sie zersetzt, wenigstens geht die Wirksamkeit für Amylum verloren. Mit Salpetersäure gekocht, dann mit Ammoniak übersättigt bleibt ihre Lösung farblos. COHNHEIM hat einen zuckerbildenden Stoff auch aus dem Harne, der Leber u. s. w. dargestellt. Die Ranulaflüssigkeit enthält zuweilen einen zuckerbildenden Körper in sehr grosser Menge***). GROHE wies ein solches Ferment im Chylus nach†).

## Hornstoffe.

**Elastin C 55,5; H 7,4; N 16,7; O 20,5 pCt.**

158. Das Elastin, dargestellt durch Kochen des Nackenbandes vom Rinde mit Alkohol, Aether, Wasser, concentrirter Essigsäure, verdünnter Natronlauge, Waschen mit Wasser, verdünnter Salzsäure, dann

*) VIRCHOW Arch. Bd. 25. S. 279.
**) VIRCHOW Arch. Bd. 28. S. 241.
***) Beobachtung des Verf.
†) F. GROHE der Chylus ein Ferment. Danzig 1864.

wieder mit Wasser, wird als die Substanz betrachtet, welche das im Bindegewebe so verbreitete, in einigen Ligamenten massig auftretende, elastische Gewebe bildet.

Das Elastin behält bei der beschriebenen Behandlung im Ganzen seine natürliche Form bei, besitzt gelbe Farbe, ist feucht dehnbar, nach dem Trocknen aber spröde. Es ist vollkommen unlöslich in kaltem oder kochendem Wasser, ebenso in Ammoniak, Essigsäure, Alkohol. In concentrirter Alkalilauge wird es unter Zersetzung aufgelöst, die Lösung wird durch Säuren nicht gefällt, nur mit Gerbsäure giebt die neutralisirte Lösung einen Niederschlag. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt es sich unter Bildung von Leucin.

## Keratin.

**C 50,3—52,5; H 6,4—7,0; N 16,2—17,7; C 20,7—25,0; S 0,7—5,0 pCt.**

159. Aus Haaren, Nägeln, Horn, Federn, Epidermis und Epithelien erhält man durch Auskochen mit Aether, Alkohol, Wasser und verdünnten Säuren gereinigt Körper als Rückstände, welche die Form dieser Gewebe bedingen und die man, obwohl ihre Analysen nicht völlige Uebereinstimmung in der Zusammensetzung ergeben haben, unter diesem gemeinsamen Namen Keratin zusammenfasst. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Gewebstheile auch nach der angegebenen Reinigung noch aus einem Gemenge mehrerer Stoffe bestehen, deren Trennung noch nicht gelungen ist. Diese Körper quellen wenig in Wasser auf, sind aber trocken sehr hygroskopisch. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser bei 150° zerlegen sie sich theilweise, indem sich eine milchige Flüssigkeit bildet und Schwefelwasserstoff entweicht. Verdampft man die Lösung zur Trockne, so bleibt ein in Wasser unlöslicher Rückstand. In Essigsäure quellen diese Stoffe mehr auf als in Wasser, ohne dabei ihre Structur wesentlich zu ändern, in concentrirter Essigsäure lösen sie sich meist beim Kochen. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht geben sie Leucin und bis etwa 4 pCt. Tyrosin. In Aetzkalilauge oder schwieriger in Lösungen kohlensaurer Alkalien quellen sie und lösen sich besonders beim Erhitzen schwerer oder leichter; die alkalische Lösung entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoff.

de Luca glaubt durch Behandlung von Schlangenhaut mit Kupferoxyd-Ammoniak und Kochen des gebildeten Niederschlags mit verdünnter Schwefelsäure einen zuckerartigen Stoff erhalten zu haben.

Fibroin C 48,8; H 6,2; N 19,0; O 26,0 pCt.*) nach Cramer, dargestellt durch Kochen von Seide im Papinschen Digestor bei 133° 12 bis 18 Stunden lang. Aus-

*) Journ. f. prakt. Chem. 1865. Bd. 96. S. 76

laugen des Rückstandes mit Alkohol, dann mit Aether, nach STAEDELER*) erhalten nach folgender Methode: Man übergiesst gelbe Rohseide mit kalter 5procentiger Natronlauge, presst die Seide nach 18 Stunden ab, wäscht gut aus, trägt sie dann in verdünnte Salzsäure (1 Theil rauchende Säure in 20 Thl. Wasser) ein und wäscht nach dem Auspressen wieder gut aus. Das so erhaltene Fibroin (etwa 50 pCt. der angewandten Seide) ist farblos, von der Form der Seidenfaden, zerreisslich, löst sich nicht in Ammoniak, leicht aber in Kupferoxyd-Ammoniak. In concentrirten Säuren oder Alkalien gelöst, bildet es beim Neutralisiren Niederschläge, die leicht wieder Fadenform annehmen. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure giebt es Leucin, ebensoviel Glycocoll und 5 pCt. Tyrosin.

Sericin oder Seidenleim wird durch Kochen der rohen Seide mit Wasser (etwa 3 Stunden lang) ausgezogen, durch Bleiessig gefällt, der Niederschlag in Wasser zertheilt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, etwas Alkohol zur Fällung des Schwefelbleis zugesetzt, filtrirt und das Filtrat mit Alkohol gefällt. Das in weissen Flocken niederfallende Sericin quillt in Wasser hoch auf, löst sich in kochendem Wasser und die Lösung gelatinirt beim Erkalten wie eine Leimlösung. Die wässrige Lösung des Seidenleims wird ausser Bleiessig noch gefällt 1) durch Gerbsäure als dickflockiger Niederschlag, 2) durch schwefelsaure Thonerde und die meisten Salze der schweren Metalle; die Niederschläge lösen sich zum Theil im Ueberschusse des Fällungsmittels oder beim Erhitzen der Lösung. Das Serin enthält C 44,3; H 6,2; N 18,3; O 31,2 pCt., entspricht hiernach der Formel $C_{15}H_{25}N_5O_8$ und kann als ein unter Aufnahme von Wasser entstandenes Oxydationsprodukt des Fibroin angesehen werden. Beim Kochen von Seidenleim mit einer Mischung von 1 Vol. Schwefelsäure und 4 Vol. Wasser 9 Stunden lang, zersetzt es sich in Leucin, Tyrosin und Serin neben anderen Produkten**).

Spongin***) wird aus dem Badeschwamm erhalten durch dessen successive Behandlung mit Aether, Weingeist, Salzsäure und 5procentiger Natronlauge. Es ist dann noch mit Kieselnadeln verunreinigt (Diatomenpanzer?). In der Zusammensetzung steht das Spongin dem Fibroïn sehr nahe, unterscheidet sich aber dadurch, dass es beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure kein Tyrosin, sondern Glycocoll neben Leucin liefert. In Kupferoxyd-Ammoniak schrumpft es zur zerreiblichen Masse zusammen, in Natronlauge entwickelt es etwas Ammoniak.

Conchiolin bildet zum grössten Theil die organische Grundlage der Muschelschalen, ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Essigsäure, verdünnten Mineralsäuren und Aetzkalilauge. Es enthält 16 bis 17 pCt. N und liefert beim Kochen mit Schwefelsäure nur Leucin, kein Tyrosin, kein Glycocoll und keinen Zucker.

## Einzelne noch wenig untersuchte Stoffe.

### Inosinsäure $C_{10}H_{14}N_4O_{11}$.

160. Im Hühnerfleische hat LIEBIG eine Säure gefunden, die er Inosinsäure genannt und auf folgendem Wege dargestellt hat. Das ge-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 111. S. 12.

**) CRAMER Journ. f. pract. Chem. 1865. Bd. 96. S. 76.

***) STAEDELER Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 111. S. 16.

hackte Fleisch wird mit kaltem Wasser extrahirt und das Extract in der Weise behandelt, wie es bezüglich der Darstellung des Kreatin aus den Muskeln (siehe unten) angegeben ist. Die von den Kreatinkrystallen abgegossene Mutterlauge wird allmälich mit Alkohol gemischt, bis sie sich milchig trübt, worauf sie nach einigen Tagen gelbe körnige, blättrige oder nadelförmige Krystalle von inosinsaurem Kali und Baryt gemengt mit Krystallen von Kreatin absetzt. Man löst diese Krystalle in heissem Wasser und versetzt diese Lösung mit Chlorbarium; beim Erkalten scheidet sich inosinsaurer Baryt aus, der durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Aus diesem Salze erhält man die Säure durch Zusatz nicht überschüssiger Schwefelsäure oder durch Zerlegung des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff.

Die Inosinsäure ist noch nicht krystallisirt erhalten, sie bildet einen Syrup, der in Alkohol fest wird, sich leicht in Wasser löst, Lackmus stark röthet, angenehm fleischbrüheartig schmeckt und sich bereits beim Kochen der Lösung theilweise zersetzt. Ihre Salze, selbst die der Alkalien sind krystallisirbar. Die Alkalisalze sind löslich in Wasser, das in schönen perlmutterglänzenden Blättchen sich abscheidende Barytsalz ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser. Das Kupfer- sowie das Silbersalz bilden amorphe unlösliche oder fast unlösliche Niederschläge. In Alkohol oder Aether sind die inosinsauren Salze nicht löslich.

Samandarin hat Zalesky*) eine Base von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_{34}H_{60}N_2O_5$ genannt, welche in dem rahmähnlichen Secret der Hautdrüsen von Salamandra maculata enthalten ist und die Giftigkeit dieses Secretes bedingt. Das Samandarin wird dargestellt durch Fällung des heiss bereiteten wässrigen Auszugs des Secretes mit Phosphormolybdänsäure, Lösung des abfiltrirt flockigen Niederschlags in Barytwasser, Einleitung von Kohlensäure zur Ausfällung des Baryt, Filtration und Eindampfung des Filtrats in einer Retorte im Wasserstoffstrome. Es bilden sich nadelförmige Krystalle eines Hydrates, die aber zu einer amorphen Masse beim weitern Austreiben des Wassers eintrocknen. Diese Base ist sehr zersetzlich, in Alkohol oder Wasser sehr löslich, die Lösungen reagiren alkalisch. Mit Säure bildet sie neutrale Salze, beim Fällen durch Platinchlorid tritt Zersetzung ein und beim Eintrocknen der Platindoppelverbindung entsteht eine blaue Masse, die zur Erkennung der Base benutzt werden kann. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich die Base nicht, wohl aber beim Eintrocknen an der Luft.

Als animalisches Chinoidin hat H. Bence-Jones**) eine Substanz beschrieben, welche in sehr geringen Mengen in allen Geweben von Menschen und Säugethieren von ihm gefunden wurde, besonders auch in der Krystalllinse. Diese Substanz veranlasst die weissliche Fluorescenz, welche die schwefelsauren Auszüge

*) Hoppe-Seyler Med. Chem. Untersuchungen Tübingen. 1866. Heft 1.
**) London Roy. Soc. Proc. XV. 73. Zeitschrift für Chemie 1866. S. 348.

aus allen Organen zeigen, und besitzt in ihrem Verhalten auch sonst die grösste Aehnlichkeit mit dem Chinin. Man erhält dieselbe durch Ausziehen der Organe mit Wasser unter Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade, Uebersättigen des Extractes mit Alkali und Schütteln mit Aether; sie geht dabei in den Aether über.

Eine dem Glycogen sehr ähnliche Substanz, die aber vielleicht etwas stickstoffhaltig ist, findet sich nicht selten in Ovarialcystenflüssigkeiten und trägt wie es scheint wesentlich dazu bei, die von Scherer für das Paralbumin angegebenen Reactionen herbeizuführen. Diese Substanz ist unlöslich in selbst schwachem Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser. Die wässrige Lösung zeigt sehr starke weissliche Opalescenz (falsche Fluorescenz) ähnlich den Glycogenlösungen. Durch Jod wird diese Lösung schwach gelb gefärbt, durch verdünnte Schwefelsäure verliert sie die Opalescenz, ebenso wie durch Alkalien; beim Kochen mit verdünnten Säuren wandelt sie sich in einen dextrinähnlichen, Kupfer- oder Wismuthoxyd reducirenden, nicht gährungsfähigen Körper um. Beim Fällen der Lösung in verdünnter Schwefelsäure mit Barytwasser bleibt der schwefelsaure Baryt sehr lange suspendirt und mit ihm zusammen schlägt sich ein grosser Theil der Substanz nieder. Es ist noch nicht gelungen, diesen Körper hinreichend zu isoliren.*)

Elinsäure ist von Chevreul**) eine farblose, flüssige, in Wasser unlösliche, in Aether oder Alkohol lösliche Säure genannt, welche etwas schwerer als Wasser ist und aus dem Schaafwollschweisse dargestellt wurde.

Einen Körper von dem Atomenverhältniss $C_7H_{14}O$, schmelzbar bei 53°, unzersetzt destillirend bei 225°, in Alkohol löslich, unlöslich in Wasser, in starker Kalilauge und starker Säure unveränderlich, in lanzettförmigen Blättchen krystallisirend, sowie 2) einen andern Körper von der Zusammensetzung $C_7H_9NO$, der bei 160—165° gelb wurde, bei 170—175° schmolz, beim Erkalten zuerst amorph erstarrte, später aber wieder krystallinisch wurde, über 200° erhitzt, braunroth gefärbt und unter Geruch nach Bittermandelöl zersetzt wird, fand Shepard***) in den flüssigen Excrementen von Hühnern, welche bei Fütterung mit Fleisch Pillen von Amylum mit benzoësaurem Natron erhalten hatten.

Chlorrhodinsäure ist eine nach folgender Methode erhaltene Säure von Boedecker†) genannt. Eiter wird zur Trockne verdunstet, der gepulverte Rückstand mit Aether, mit Alkohol und dann mit Wasser ausgezogen, das Wasserextract mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt und mit absolutem Alkohol ausgekocht. Nach dem Verdunsten des filtrirten Alkoholauszugs bleibt die Chlorrhodinsäure in der Form feiner zu Kugeln gruppirter mikroskopischer Nadeln verunreinigt mit etwas Chlornatrium zurück. Die Säure löst sich leicht in Wasser oder Alkohol, nicht in Aether; sie ist nicht sublimirbar, schmilzt beim Erhitzen und verbrennt mit Horngeruch. In ihren wässrigen Lösungen erzeugen Quecksilberchlorid, Zinnchlorür und salpetersaures Quecksilberoxyd weisse Niederschläge, ebenso Gerbsäure, der letztere Niederschlag ist in Alkohol löslich. Jod

*) D. Verf. ist noch mit der Untersuchung dieser von ihm entdeckten Substanz beschäftigt.

**) Compt. rend. T. 62. p. 1015. 1866.

***) Zeitschr. f. rat. Med. XXXI. 1868. S. 216.

†) Zeitschr. f. rat. Med. N. F. Bd. 6.

giebt in den Chlorrhodinsäurelösungen hellgelbe Fällung, Chlorwasser in verdünnter Lösung rosenrothe, in concentrirter dunkelrothe Färbung.

Excretin ist von Marcet*) ein krystallinischer Körper genannt, dessen Zusammensetzung er zu $C_{78}H_{156}O_2S$ fand und den er nur aus menschlichen Excrementen, nicht aus denen von Hunden u. s. w. erhalten hatte. Der Alkoholauszug der Fäces wurde mit Kalk gefällt, der Niederschlag mit Alkohol und Aether extrahirt und diese Lösung in hinreichender Kälte zur Krystallisation stehen gelassen. Das Excretin schmilzt bei 92°—96°, ist nicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol oder Aether; die Lösungen reagiren neutral. Siedende Aetzkalilauge greift es so wenig als verdünnte Säuren an, nur Salpetersäure zersetzt es leicht.

Excretolinsäure**) hat Marcet ein Gemenge von fetten Säuren u. s. w. genannt, welches man aus dem Alkoholextracte der Excremente durch Kalk fällt.

Das Serolin Boudet's***) ist ein Gemenge von Cholesterin, Lecithin u. s. w. aus dem Blutserum.

Kyestein und Gravidin†) sind Bezeichnungen für Substanzen im Harne Schwangerer, welche ein schillerndes Häutchen auf demselben erzeugen sollen, aber jedes chemischen Charakters entbehren.

Eine stickstofffreie Säure erhielt Marcet††) aus menschlichem Harn durch Verdampfen des Harns mit Thierkohle, Dialysiren des mit Barytwasser gefällten Filtrats, Verdampfung und Fällung der dialysirten Lösung mit Bleiessig, Zerlegung des gewaschenen Niederschlags mit Schwefelwasserstoff. Die neutralen Salze sind in Wasser löslich und geben mit Bleiessig, salpetersaurem Silber, salpetersaurem Quecksilberoxyd oder -oxydulsalz sowie mit Gerbsäure reichlichen Niederschlag.

---

# IV. Abtheilung.

# Die qualitative und quantitative Untersuchung thierischer Flüssigkeiten, Gewebe und Concretionen.

## I. Aschen.

### Anfertigung der Aschen.

161. Um sich zunächst zu überzeugen, ob eine Substanz überhaupt feuerbeständige Stoffe enthält, erhitzt man eine kleine Portion derselben

*) Ann. d. chim. et d. phys. T. 59. p. 91. 1860.
**) Marcet a. a. O.
***) Ann. d. chim et d. phys. II. Ser. T. 52. p. 337.
†) Gorup-Besanez Lehrb. d. physiol. Chem. S. 283.
††) Jahresber. d. Chemie 1864. S. 664.

auf Platinblech und erhält bei mässigem Glühen, bis die Kohle verschwunden ist. Man kann durch Prüfung der Löslichkeit in Wasser, der Reaction der wässrigen Lösung gegen Lackmuspapier, Aufbrausen beim Uebergiessen mit Säure sich meist bei sehr kleinen Aschenrückständen zu manchen Zwecken hinreichend orientiren, zu jeder genaueren Untersuchung ist jedoch die Anfertigung grösserer Aschequantitäten erforderlich. Zu diesem Zwecke trocknet man zunächst die Substanzen möglichst, bringt sie dann in eine kleine dünne Platin- oder Porcellanschale oder Tiegel und zwar ist es erforderlich, dass das Gefäss mindestens das 6fache Volumen der zu veraschenden Substanz fassen kann. Ist die Substanz spröde, knistert und zerspringt sie beim Erhitzen (Albuminstücke u. dergl.), so bedeckt man zunächst das Gefäss und erhitzt, bedeckt so lange, als man das Knistern hört, dann entfernt man den Deckel. Jedenfalls ist das Erhitzen nur langsam zu steigern, um dem Wasser, gasförmigen und öligen Destillationsproducten hinreichend Zeit zum ruhigen Entweichen zu lassen; zu rapides Entweichen der Gase kann Verlust an Substanz durch Fortreissen zur Folge haben und somit erheblichen Verlust an Asche. Tritt zu heftiges Aufschäumen ein, so kann man durch Umrühren und Hinabdrücken mit einem Platinspatel oder starken Platindraht das Ueberschäumen meist verhindern, ist dies jedoch nicht zu fürchten, so ist es zweckmässiger, die verkohlende Masse nicht zu berühren. Man erhitzt in dieser Weise bis zur beginnenden Rothgluth und erhält bei dieser Temperatur, bis keine Dämpfe oder Nebel mehr entweichen, die Kohle fest und unbeweglich geworden ist und lässt nun erkalten. Die erkaltete Kohle wird mit ein Wenig Wasser übergossen, unter demselben möglichst fein gerieben, nach Zusatz von mehr Wasser zum Sieden erhitzt, durch ein aschefreies Filter (vergl. §. 5.) filtrirt und nach dem Ablaufen der Flüssigkeit mit heissem Wasser genügend ausgewaschen. Schale oder Tiegel, Filter und Kohle werden jetzt im Luftbade getrocknet, die trocknen Substanzen (mit dem Filter) dann in dem Tiegel oder der Schale allmälig bis zum heftigen Glühen erhitzt und diese Erhitzung im offenen Gefässe so lange erhalten, bis die Kohle völlig oder bis auf geringere Spuren verschwunden ist.

Auf diese Weise erhält man erst ein Wasserextract aus der Kohle und dann die von Wasser nicht gelösten Aschenbestandtheile für sich. Da jedoch die Kohle stets noch Spuren löslicher Salze zurückhält, wird von Wasser aus der Asche fast immer noch ein Wenig aufgenommen und es ist daher zur Trennung der löslichen von den unlöslichen Aschenbestandtheilen diese Extraction der von Kohle durch Glühen befreiten Asche nie zu vernachlässigen. Die Extraction der Kohle mit Wasser

vor ihrer Entfernung durch heftiges Glühen hat einerseits den Zweck, die Verflüchtigung der Alkalisalze zu vermeiden, andererseits die Reduction von schwefelsauren Salzen oder Phosphorsäure zu hindern. Ist eine Kohle reich an Alkalisalzen, so tritt ausserdem der Uebelstand ein, dass dieselben in starker Hitze schmelzen, die Kohle als Flüssigkeit überziehen und den Zutritt des Sauerstoffs zur Kohle völlig verhindern.

Trotz der oben angegebenen Vorsichtsmassregeln treten beim Verkohlen und Veraschen leicht Verluste an Alkalisalzen besonders Chlorverbindungen und kohlensauren Salzen ein, wenn viel beim Verkohlen sich aufblähende organische Substanzen (wie Albuminstoffe) zugegen sind. Es ist deswegen zur Anfertigung von Aschen aus Blut und andern eiweissreichen Körpern zweckmässig, die getrockneten und pulverisirten Substanzen mit kochendem Wasser auszulaugen und diese Extracte gesondert von den wieder zu trocknenden, in Wasser nicht löslichen Stoffen der Veraschung in obiger Weise zu unterwerfen.

Zur Erleichterung der Veraschung sind verschiedene Mittel empfohlen: Rose*) empfiehlt Beimischung von Platinschwamm zur organischen Substanz, Graeger**) Zusatz von 10 bis 20 pCt. des Gewichtes der zu veraschenden Substanz an Eisenoxyd (aus oxalsaurem Eisenoxydul durch Glühen bereitet). Alex. Mueller***) fügt zur zu veraschenden Substanz gleich vor der Verkohlung soviel salpetersaures Eisenoxyd, dass man etwa 40 pCt. Eisenoxyd in der Asche erhält. Alle diese Zusätze sind unnöthig, wenn man vor dem heftigen Glühen die Kohle mit Wasser gut auslaugt und der Zusatz des Eisenoxyds hat noch den Nachtheil, dass man noch eine gesonderte Portion der Substanz zur Prüfung oder Bestimmung des Eisengehaltes verwaschen muss.

Dagegen ist es in gewissen Fällen durchaus nöthig, der zu verwaschenden Substanz kohlensaures Alkali oder Aetzbaryt zuzusetzen, um die Verflüchtigung oder Zersetzung von Säuren zu vermeiden. Zur Erhaltung der ganzen in der Substanz enthaltenen Phosphorsäure empfiehlt A. Strecker†), nach der Vorkohlung die Kohle mit concentrirtem Barytwasser gut zu befeuchten, zu trocknen und nun zu glühen. Vermuthet man Chlorcalcium und besonders Chlormagnesium in einer zu veraschenden Substanz oder muss man (wie es z. B. beim Veraschen des Gehirns geschieht) fürchten, dass wegen Mangel an genügenden

---

*) Handbuch. d. chem. Analyse 5. Aufl.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 111. S. 123.

***) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 80. S. 118.

†) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 73. S. 366.

Basen sich Phosphorsäure zersetzt, so mengt man sie vor dem Verkohlen mit kohlensaurem Natron und bildet somit im ersten Falle kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia neben Chlornatrium, in letzterem bewahrt man die Phosphorsäure vor Zersetzung; freilich ist dann eine gesonderte Portion der Substanz ohne Sodazusatz zu veraschen und auf Natron zu prüfen und ausserdem findet leicht geringe Bildung von Cyanmetall statt, wenn die verkohlte Substanz reichlich Stickstoff enthielt.

Sind die zu veraschenden Quantitäten der Substanz nicht zu bedeutend, so dient zur Heizung der BUNSEN'sche Gasbrenner oder die Spiritusflamme, grössere Quantitäten verascht man zweckmässiger in der Muffel, in welche man die Substanz in Platin- oder Porcellanschalen einschiebt. Die Oeffnung der Muffel nach der Feuerung ist dabei zu verschliessen, vorn dagegen der Luftzutritt zu gestatten.

### Quantitative Bestimmung der Asche.

162. Zur quantitativen Bestimmung der Asche, welche eine organische Substanz enthält, verfährt man ganz nach den Vorschriften des vorigen Paragraphen. Nachdem das Gewicht der gut getrockneten Substanz bestimmt ist, wird dieselbe verkohlt, die von Empyreuma freie Kohle über Schwefelsäure erkalten lassen, gewogen, mit heissem Wasser extrahirt, durch ein kleines aschefreies, getrocknetes und gewogenes Filter filtrirt, gut ausgewaschen, Filter mit Kohle werden zwischen Uhrschalen (vergl. §. 7.) getrocknet und gewogen, ebenso der Tiegel oder die Schale mit dem Rest der Kohle, die darin zurückgeblieben getrocknet und gewogen, die Kohle wird dann mit dem Filter verascht, die Asche über Schwefelsäure erkalten lassen und gewogen.

Der Gewichtsverlust, den die Kohle bei der Extraction mit Wasser erfahren hat, entspricht den im Wasser gelösten Aschenbestandtheilen; der Wasserauszug der Kohle über kleiner Flamme ohne Kochen zuletzt auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet giebt dann den Rückstand, welcher vorsichtig (Verlust durch Decrepidiren der Salze ist durch Bedeckung im Anfange des stärkeren Erhitzens zu verhüten) zum beginnenden Glühen erhitzt und nach dem Erkalten gewogen das gleiche Gewicht besitzen muss, als jener oben bestimmte Gewichtsverlust der Kohle bei der Extraction mit Wasser.

Die geglühte Asche ist mit Wasser zu extrahiren, auf kleinem aschefreien Filter zu sammeln, zu trocknen, nochmals zu glühen und nach dem Erkalten zu wägen, wenn man von der Asche erfahren will, welches die Gewichtsverhältnisse der in Wasser löslichen und der unlöslichen Aschenbestandtheile sind.

Ist Baryt nach der Verkohlung zugesetzt, so ist in der Asche durch Fällung mit Schwefelsäure sein Gewicht zu bestimmen und zur Bestimmung Chlorcalcium oder Chlormagnesium haltiger Asche ist vor der Verkohlung eine gewogene Quantität pulverisirtes und schwach geglühtes kohlensaures Natron zuzusetzen.

## Qualitative Analyse der Aschen.

### 1. Untersuchung der in Wasser löslichen Bestandtheile.

163. Der wässrige Auszug der Asche oder sein in Wasser wieder gelöster Rückstand ist zunächst auf die Reaction gegen Lackmus zu prüfen. In den bei Weiten meisten Fällen wird sie alkalisch gefunden und ist dann durch kohlensaure oder phosphorsaure Alkalien bedingt.

Ist kohlensaures Alkali zugegen, so giebt eine durch Abdampfen etwas concentrirte Probe Aufbrausen auf Zusatz von Salzsäure, rührte dagegen die alkalische Reaction von phosphorsaurem Alkali her, so tritt auch beim Erhitzen mit Salzsäure keine Gasentwickelung vor dem Sieden ein, dagegen erhält man die weiter unten angegebenen Reactionen der Phosphorsäure.

Ausser diesen Verbindungen können die Wasserauszüge der Aschen schwefelsaure und salzsaure Alkalien enthalten, auch schwefelsaurer Kalk kann in seltenen Fällen in thierischen Aschen gefunden werden. Man prüft gesonderte Proben der Flüssigkeit auf folgende Weise:

1) Eine kleine Probe versetzt man mit Chlorbarium und säuert mit Salzsäure an. Ein feinpulveriger in Salzsäure und Wasser unlöslicher Niederschlag zeigt Schwefelsäure an.

2) Eine andere Probe wird mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt; ein in Salpetersäure unlöslicher in Ammoniak dagegen löslicher Niederschlag ist Chlorsilber, weist somit Anwesenheit von Salzsäure nach. Wenn bei der Verkohlung kohlensaures Alkali zugesetzt war oder dieses bereits reichlich in der verkohlten Substanz enthalten ist, kann die Kohle Cyanmetall enthalten. Um in diesem Falle auf Cyan zu prüfen, versetzt man eine Probe der Lösung mit Natronlauge dann mit einem Tropfen einer Lösung von Eisenvitriol, schüttelt um, erwärmt und übersättigt nun mit Salzsäure, es entsteht eine blaue oder grüne Färbung oder blauer Niederschlag von Berlinerblau, wenn Cyan vorhanden ist. Um in diesem Falle auf Salzsäure zu prüfen, säuert man die Probe mit Salpetersäure gut an, erhitzt in der Abdampfschale zum Kochen und prüft dann erst mit salpetersaurem Silberoxyd.

3) Eine dritte Probe versetzt man mit Chlorammoniumlösung, dann mit Aetzammoniak, schüttelt um und fügt tropfenweise Lösung von

schwefelsaurer Magnesia hinzu. Ein entweder sofort oder allmälig beim Stehen unter öfterem Umschütteln entstehender krystallinischer Niederschlag zeigt Phosphorsäure an. Zur Bestätigung kann man eine Probe mit Molybdänsäurelösung versetzen und erwärmen. Ist Phosphorsäure zugegen, so bildet sich allmälig ein gelber feinkörniger Niederschlag. Diese zweite Reaction gelingt oft noch, wo die erstere keine Spur von Phosphorsäure nachzuweisen vermochte.

4) Eine andere Probe wird mit Aetzammoniak und oxalsaurem Ammoniak auf Kalk untersucht; derselbe kann natürlich nicht in der wässerigen Lösung sein, wenn diese Phosphorsäure oder Kohlensäure enthält und nicht sauer reagirt.

5) Eine Probe durch Eindampfen concentrirt wird mit Alkohol versetzt, ein Tropfen Salzsäure und einige Tropfen Platinchlorid hinzugefügt und einige Zeit stehen gelassen. Ein gelber krystallinischer Niederschlag weist die Gegenwart von Kali nach.

6) Endlich verdunstet man den Rest der disponiblen Flüssigkeit in einem Schälchen fast zur Trockne und bringt mittelst eines in das Salzgemenge getauchten Platindrahtöhrs eine Probe des Salzgemenges in die Flamme eines Gasbrenners oder einer Spiritusflamme. Strahlend gelbe Färbung der Flamme zeigt die Gegenwart von Natron an.

Proben dieses rückständigen Salzgemenges können auf Spuren von Lithion noch im Spectralapparate (vergl. §. 17.) und zur Bestätigung auf Kali untersucht werden, auch die Anwesenheit von Spuren von Kalk kann nach Befeuchten des Salzgemenges mit Salzsäure im Spectralapparate oft nachgewiesen werden. Zum genaueren Nachweis des Lithion vergl. §. 41; überhaupt sind die betreffenden Paragraphen der dritten Abtheilung bezüglich der bei obigen Reactionen entstehenden Niederschläge und der zur weiteren Bestätigung anzustellenden Proben auf die einzelnen Säuren und Basen nachzusehen.

Hat man wenig Asche und auf alle Bestandtheile zu prüfen, so kann man die durch Salzsäurezusatz auf Kohlensäure untersuchte Probe zu den Reactionen auf Schwefelsäure oder Phosphorsäure sowie auf Natron benutzen. Um zu untersuchen, ob der Wasserauszug der Kohle Kieselsäure enthält, säuert man eine Portion desselben mit Salzsäure an, verdampft zur Trockne, löst den Rückstand in Salzsäure; Kieselsäure bleibt dann ungelöst zurück.

### Untersuchung der in Wasser nicht löslichen Aschenbestandtheile.

164. Die in Wasser nicht löslichen Aschenbestandtheile erwärmt man mit verdünnter Salzsäure und wenn hierbei Eisenoxyd zurückbleiben sollte, digerirt man bis zur völligen Lösung mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade, dann filtrirt man etwaige Spuren von Kohle ab. Ein Aufbrausen beim Uebergiessen mit Salzsäure zeigt sofort Kohlen-

säure an, doch ist es nicht unwichtig, sich zu überzeugen, ob nicht Geruch nach Schwefelwasserstoff dabei zu bemerken ist.

Will man auf Kieselsäure (nur bei grosser Aschenquantität thunlich und auch dann nur, wenn in Platingefässen verascht war) prüfen, so verdampft man in einer Platinschale die filtrirte Flüssigkeit auf dem Sandbade zur Trockne, erhitzt bis kein Geruch nach Salzsäure bemerkt wird und löst den Rückstand wieder in Salzsäure unter Erwärmen, Kieselsäure bleibt ungelöst zurück und wird durch Filtration abgeschieden und ihre Löslichkeit in kohlensaurem Natron geprüft (vergl. §. 55.).

Das klare Filtrat wird mit kohlensäurefreiem Ammoniak stark alkalisch gemacht und verschlossen einige Zeit stehen gelassen, dann schnell filtrirt und Filter sowie Flüssigkeit dabei möglichst bedeckt gehalten. In dem Filtrate*) prüft man mit oxalsaurem Ammoniak auf Kalk und nach völligem Ausfällen des oxalsauren Kalks die abfiltrirte Flüssigkeit mit phosphorsaurem Natron auf Magnesia.

Der durch Ammoniak in der salzsauren Lösung der unlöslichen Aschenbestandtheile erhaltene Niederschlag hat entweder weisse oder rothe Farbe. Wenn er roth erscheint, enthält er mehr Eisenoxyd als die zugleich darin enthaltene Phosphorsäure zu sättigen vermag, ist er dagegen weiss, so ist kein überschüssiges Eisenoxyd darin vorhanden. Ist der Niederschlag weiss oder gelblichweiss, so verfährt man zu seiner Untersuchung nach 1., ist er roth gefärbt (z. B. aus der Blutasche), so schlägt man den in 2. angegebenen Weg ein.

1) Der durch Ammoniak erhaltene Niederschlag wird mit Essigsäure erwärmt; bleibt ein Theil des Niederschlags in Gestalt gelblichweisser Flocken ungelöst, so besteht derselbe aus phosphorsaurem Eisenoxyd. Zur Controle kann der Niederschlag abfiltrirt, in etwas verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit Ferrocyankalium geprüft werden.

Die vom phosphorsauren Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit wird mit oxalsaurem Ammoniak auf Kalk geprüft, der vorhandene Kalk durch dies Reagens völlig ausgefällt, erwärmt, filtrirt, das Filtrat mit Aetzammoniak versetzt und stehen gelassen. Ist Magnesia vorhanden, so bildet sich sogleich oder nach einiger Zeit ein krystallinischer Niederschlag.

*) Ist das Filtrat blau gefärbt, so enthält es Kupfer, man säuert dann die Flüssigkeit mit Salzsäure schwach an, fällt das Kupfer durch einen Strom Schwefelwasserstoff, filtrirt, löst das Schwefelkupfer in wenig heisser Salpetersäure und prüft nach §. 46. Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit ihrer Untersuchung wie oben angegeben fortgefahren.

Der bei dieser Untersuchung des Ammoniakniederschlags gefundene Kalk und die ihn begleitende Magnesia sind als phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Magnesia der Asche zu betrachten, da andere anorganische Verbindungen dieser alkalischen Erden durch Aetzammoniak bei Gegenwart von Chlorammonium nicht gefällt werden. Die dem Kalk zugehörige Phosphorsäure kann dann durch schwefelsaure Magnesia noch gefällt werden.

2) Ist der durch Aetzammoniak erhaltene Niederschlag röthlich und somit reich an Eisenoxyd, so versetzt man ihn, nachdem er mit etwas Wasser in eine Schale gespült ist, mit Essigsäure, bis sich ein Theil des Eisenoxyds löst, erhitzt dann und erhält einige Minuten im Kochen. Der Niederschlag enthält jetzt, wenn die Flüssigkeit darüber völlig farblos erscheint (bis zur Farblosigkeit muss die Flüssigkeit gekocht werden), alle Phosphorsäure und alles Eisenoxyd. Man filtrirt und untersucht das Filtrat nach Zusatz von Ammoniak bis zur schwachen alkalischen Reaction mit ein Paar Tropfen Schwefelammonium auf Mangan. Entsteht ein Niederschlag, so lässt man im bedeckten Gefässe an einem warmen Orte so lange stehen, bis der Niederschlag flockig und gut filtrirbar erscheint, filtrirt dann und prüft im Filtrate mit oxalsaurem Ammoniak auf Kalk und nach Ausfällung des ganzen Kalkes und Filtriren mit phosphorsaurem Natron unter Zusatz von etwas mehr Ammoniak auf Magnesia.

Der durch Schwefelammonium erzeugte Niederschlag von Schwefelmangan wird mit etwas erwärmter Salzsäure gelöst, die Lösung mit etwas Salpeter versetzt. Durch kohlensaures Natron die Lösung alkalisch gemacht, zur Trockne verdunstet und der Rückstand auf Platinblech zum Schmelzen erhitzt. Grüne Färbung der geschmolzenen Masse bestätigt die Anwesenheit des Mangan.

Eisenoxyd und Phosphorsäure, welche durch Kochen des Ammoniakniederschlags mit Essigsäure als Niederschlag erhalten waren, trennt man von einander durch Auflösen in verdünnter Salzsäure, Zusatz von etwas Weinsäure, sodann Ammoniak und endlich Schwefelammonium zu klarer gelblicher Lösung und Erwärmen der Mischung. Das Schwefeleisen wird vollständig gefällt (die Flüssigkeit darf nicht mehr grün sondern rein gelb sein, sonst lässt man noch einige Zeit in der Wärme aber bedeckt stehen), durch ein vorher gut ausgewaschenes Filter schnell filtrirt und mit etwas schwefelammoniumhaltigem Wasser schnell ausgewaschen, dabei ist der Zutritt der Luft zum Schwefeleisen möglichst zu verhindern. Im Filtrate wird die Phosphorsäure nöthigenfalls nach vorherigem Eindampfen auf ein kleines Volumen und Abfiltriren von etwa ausgeschiedenem Schwefel durch Aetzammoniak und schwefelsaurer Magnesia gefällt.

Rücksichtlich der Zusammensetzung und der Eigenschaften der bei diesen Reactionen erhaltenen Niederschläge sind die in der dritten Abtheilung §. 38. bis §. 55. gegebenen Darlegungen zu vergleichen.

Vermuthet man in einer Asche Kupfer, so stumpft man die Säure der salzsauren Lösung der in Wasser nicht gelösten Aschenbestandtheile mit Ammoniak ab, ohne völlig zu neutralisiren, leitet einen Strom von Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit, filtrirt ausgefälltes Schwefelkupfer ab, und untersucht dann die so erhaltene Lösung nach den im Anfange dieses Paragraphen gegebenen Vorschriften weiter; in den meisten Aschen ist jedoch Kupfer durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisbar.

## Quantitative Bestimmung der einzelnen Aschenbestandtheile.

### Allgemeines; Bestimmung von Kalium und Natrium.

165. Die Trennung der einzelnen Körper behufs ihrer quantitativen Bestimmung kann nach denselben Methoden ausgeführt werden, welche zur qualitativen Prüfung im vorigen Paragraphen angegeben sind, nur ist es wichtig, dass hierbei alle Fällungsvorschriften genau befolgt, die Fällungen selbst vollständig ausgeführt werden. Die auf dem Filter gesammelten Niederschläge werden nach dem Trocknen vorsichtig in den Tiegel geschüttet, in dem man sie wägen und glühen will, das Filter verbrennt man dann entweder über der Substanz im Tiegel oder man faltet es zusammen, umwickelt es mit Platindraht, verbrennt es über einem Teller, von dem man die Asche mit einer Federfahne in den Tiegel fegt.

Zur Gewichtsbestimmung des Kalium und Natrium wird eine nicht zu geringe Portion des Wasserextractes abgemessen oder gewogen, mit Chlorbarium versetzt so lange ein Niederschlag entsteht, dann Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaction hinzugefügt, filtrirt, ausgewaschen, das Filtrat mit Aetzammoniak und kohlensaurem Ammoniak gefällt, wieder filtrirt und gewaschen, das gesammelte Filtrat zur Trockne verdunstet, zur Entfernung der Ammoniaksalze bis zum schwachen Glühen erhitzt, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, etwa ungelöst bleibende Flocken abfiltrirt, mit Wasser gut ausgewaschen, die Flüssigkeit abermals zur Trockne verdunstet, schwach geglüht und gewogen. Zur Lösung des gewogenen Rückstandes, welcher die Summe des Chlorkalium und Chlornatrium ausmacht, in wenig Wasser und etwas Spiritus fügt man Platinchlorid, bis kein Niederschlag mehr entsteht und die Farbe der Flüssigkeit gesättigt gelb erscheint, lässt 12—24 Stunden bedeckt stehen, sammelt dann den Niederschlag auf einem kleinen ge-

wogenen Filter, wäscht mit verdünntem Spiritus gut aus, trocknet bei 100° bis 110°, lässt über Schwefelsäure erkalten und wägt. Aus dem Gewichte des Kaliumplatinchlorids wird nach Tabelle II. im Anhange das Gewicht des Chlorkalium berechnet und durch Subtraction desselben von dem vorher gefundenen Gewichte der Summe der Chloralkalimetalle das Gewicht des Chlornatrium gefunden.

## Bestimmung von Calcium und Magnesium.

166. War im Wasserextracte einer Asche Kalk gefunden, so wird in einer gewogenen oder abgemessenen Portion dieses Auszugs der Kalk durch Zusatz von Aetzammoniak und oxalsaurem Ammoniak ausgefällt, auf dem Wasserbade die trübe Flüssigkeit einige Zeit erwärmt, der Niederschlag dann auf einem kleinen Filter gesammelt, mit Wasser gut gewaschen, getrocknet, im Tiegel geglüht, nach dem Erkalten mit einigen Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak befeuchtet, wieder getrocknet, bis zum beginnenden Glühen erhitzt und nach dem Erkalten gewogen. Aus dem erhaltenen kohlensaurem Kalke ermittelt man durch Rechnung den Gehalt des Aschenauszugs an Kalk, vergl. Tabelle II. im Anhange.

Zur Controle ist es zweckmässig, den bereits gewogenen kohlensauren Kalk, wenn sich derselbe in einem Platintiegel befindet, durch heftiges Weissglühen mit Hülfe des Gebläses in Aetzkalk zu verwandeln und nach dem Erkalten über Schwefelsäure nochmals zu wägen. Statt dessen kann man auch den geglühten kohlensauren Kalk in etwas Salzsäure lösen, die Lösung zuerst auf dem Wasserbade, dann im Luftbade bei 120—130° trocknen, in etwas Wasser lösen und in derselben nach Hinzufügen von etwas chromsaurem Kali den Chlorgehalt titriren, wie es in §. 169. beschrieben ist. Jedes Ccm. dieser Silberlösung entspricht dann 3,42 Milligr. Calcium.

Der Kalk, welcher sich in dem in Wasser nicht löslichen Theile der Asche befindet, wird mit den geschilderten Vorsichtsmassregeln gleichfalls durch oxalsaures Ammoniak gefällt und zwar der vorher an Phosphorsäure gebundene in der essigsauren Lösung; der Niederschlag wird nach dem Erwärmen der Flüssigkeit auf einem kleinen Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und geglüht, so wie es oben angegeben ist. Genauer als durch oxalsaures Ammoniak können Kalk und Magnesia durch Schwefelsäure und Alkohol getrennt werden, besonders wenn die Substanz neben viel Magnesiasalz sehr wenig Kalksalz enthält, doch ist dies Verfahren etwas umständlich (vergl. CHIZINSKY Zeitschr. f. analyt. Chem. IV. S. 348).

167. Zur Bestimmung der Magnesia ist es stets erforderlich, dass der Kalk bereits aus der Lösung völlig entfernt ist, in welcher Magnesia gefällt werden soll. Man benutzt somit zu dieser Bestimmung das Filtrat, welches beim Abfiltriren des oxalsauren Kalkes gewonnen wird und welches man zunächst, wenn es zu voluminös geworden sein sollte, durch Abdampfen concentrirt. Es ist ferner wichtig, dass die Flüssigkeiten, in denen der Kalk durch Ammoniak und oxalsaures Ammoniak gefällt werden soll, hinreichend Chlorammonium enthalten, so dass durch das Aetzammoniak nicht Magnesia als Hydrat ausgefällt wird.

Aus der hinreichend concentrirten, völlig kalkfreien Lösung wird die Magnesia dann durch phosphorsaures Natron gefällt; nachdem dieselbe mit Ammoniak stark übersättigt ist. Enthielt die Flüssigkeit bereits Phosphorsäure und waren die Salze derselben nur durch Essigsäure in Lösung erhalten, so genügt die Uebersättigung mit Aetzammoniak zur Ausfällung der Magnesia. Hat man die Flüssigkeit stark ammoniakalisch gemacht, so lässt man sie mit dem gebildeten Niederschlage mindestens 12 Stunden bedeckt stehen, sammelt dann den Niederschlag auf einem kleinen Filter, wäscht mit einer Mischung von etwa 1 Volumen Aetzammoniak und 3 Volumen Wasser gut aus, trocknet das Filter mit dem Niederschlage im Luftbade, schüttet den trocknen Niederschlag in ein gewogenes Porcellantiegelchen aus, legt das zusammengefaltete Filterchen dazu und erhitzt nun sehr allmälig, schliesslich aber zum stärksten Glühen und so lange, bis höchstens ganz unbedeutende Spuren von Kohle noch zu bemerken sind. Es ist nicht räthlich, zu früh stark zu erhitzen und es ist auch in der stärksten Hitze schwierig, die Masse völlig weiss zu erhalten. Man lässt dann den Tiegel bedeckt am Besten über Schwefelsäure erkalten, wägt und berechnet nach Tabelle II. im Anhange aus der gewogenen pyrophosphorsauren Magnesia das Magnesium.

### Bestimmung von Schwefelsäure und Chlor durch Wägung.

168. Zur Bestimmung der Schwefelsäure wird eine gewogene oder gemessene Portion des Wasserauszugs der Kohle und Asche mit Salzsäure stark sauer gemacht und dann Chlorbarium hinzugefügt, so lange ein Niederschlag entsteht. Die auf dem Wasserbade erwärmte Flüssigkeit wird dann durch ein kleines Filter filtrirt, der Niederschlag auf demselben gesammelt, mit heissem Wasser gut ausgewaschen (kalt geht der Niederschlag leicht durchs Filter), getrocknet, geglüht

und gewogen. Tabelle II. giebt den dem gefundenen schwefelsauren Baryt entsprechenden Werth der Schwefelsäure.

Zur Bestimmung des Chlor mittelst Wägung fällt man die gewogene oder abgemessene Portion des Wasserauszugs der Kohle und Asche nach Ansäuern mit Salpetersäure durch salpetersaures Silberoxyd, so lange ein Niederschlag entsteht, erwärmt auf dem Wasserbade, sammelt den Niederschlag auf einem Filterchen, wäscht aus, bis das ablaufende Waschwasser durch Salzsäure nicht mehr getrübt wird, trocknet dann Filter und Niederschlag im Luftbade, schüttet das Chlorsilber (wenn soviel vorhanden ist) auf ein Stückchen Glanzpapier aus, faltet das Filter zusammen und verbrennt es zunächst durch Glühen im gewogenen Porcellantiegelchen. Nach dem Erkalten des Tiegelchen wird der Rückstand vom Filter, der metallisches Silber enthält, mit einigen Tropfen Salpetersäure übergossen und erwärmt, das Silber löst sich und wird dann durch ein Paar Tropfen Salzsäure gefällt. Man dampft auf dem Wasserbade wieder zur Trockne ab, schüttet vom Glanzpapier das noch nicht geglühte Chlorsilber in das Tiegelchen, erhitzt vorsichtig bis zum beginnenden Schmelzen des Chlorsilbers, lässt dann erkalten und wägt. Hinsichtlich der Berechnung des Chlorgehaltes aus dem Chlorsilber vergl. Tabelle II. im Anhange.

### Volumetrische Bestimmung des Chlorgehaltes der Aschen.

169. Zur Bestimmung des Chlorgehaltes der Aschen eignet sich sehr gut eine Lösung, welche von Liebig zur Ausfällung der Chlors aus dem Harne empfohlen ist. Zu ihrer Bereitung werden 29,063 grm. reines geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd in Wasser gelöst, diese Lösung bis zu einem Liter mit Wasser verdünnt, gut umgeschüttelt und vor dem Lichte geschützt gut verschlossen aufbewahrt.

Um nun zunächst eine Controle der Richtigkeit für diese Titrirflüssigkeit zu haben, wägt man etwa 1 grm. reines geglühtes auch chlorkaliumfreies Steinsalz ab und löst es in soviel Wasser, dass die Lösung in 100 Ccm. 1 grm. trocknes Chlornatrium enthält. Von dieser Lösung werden 20 Ccm. mit einer Bürette in ein Becherglas abgemessen, ein Paar Tropfen einer concentrirten Lösung von neutralem chromsauren Kali hinzugefügt und aus einer Bürette die obige Silberlösung so lange zufliessen gelassen, bis der beim Einfallen der Tropfen entstehende Niederschlag auch nach gutem Mischen mit der Flüssigkeit roth bleibt. Die erste bleibende Rothfärbung des Niederschlags giebt an, dass die Flüssigkeit bereits jeder Spur von Chlor beraubt und dass bereits ein Minimum Silber an Chromsäure gebunden ist. Man liest dann ab, wie

viel Silberlösung zur Ausfällung des Chlors erforderlich gewesen ist. War die Silberlösung richtig angefertigt, so erfordern 20 Ccm. der Chlornatriumlösung, welche 0,2 grm. ClNa enthalten, auch 20 Ccm. der obigen Silberlösung zur Ausfällung des Chlors.

Zur Ausführung der Titrirung des Chlors in einer Aschelösung (die jedoch neutral sein muss) füllt man eine Bürette mit der obigen Silberlösung, misst oder wägt einen bestimmten Theil der zu untersuchenden Aschelösung ab, versetzt diese Flüssigkeit mit ein Paar Tropfen der Lösung von chromsaurem Kali und lässt nun unter gutem Umrühren in kleinen Portionen schliesslich tropfenweise so lange die Silberlösung aus der Bürette dazufliessen, bis nach gutem Umrühren der Niederschlag eine röthliche Färbung zu zeigen beginnt. Ist diese bleibende Aenderung der Farbe des Niederschlags eingetreten, so liest man ab, wie viel Silberlösung verbraucht ist und berechnet daraus den Chlorgehalt der zur Bestimmung benutzten Quantität der Aschenlösung und hierdurch den Gehalt der Asche selbst an Chlor.

1 Ccm. der obigen Silberlösung entspricht bei dieser Titrirung 10 Milligr. ClNa oder 6,07 Milligr. Chlor. Sind also z. B. 8,7 Ccm. Silberlösung verbraucht, bis die Endreaction, nämlich die bleibende röthliche Färbung des Niederschlags eintritt, so enthält die untersuchte Portion der Aschelösung 8,7 . 6,07 oder 52,8 Milligr. Chlor oder 87 Milligr. Chlornatrium.

### Bestimmung der Phosphorsäure durch Wägung.

170. Um im wässrigen Auszuge der Asche die Phosphorsäure zu bestimmen, fällt man die abgewogene oder abgemessene Portion desselben mit Aetzammoniak, Chlorammonium und Magnesialösung, sowie es im §. 163. 3. angegeben ist. Den Niederschlag behandelt man genau nach den im §. 167. zur Bestimmung der Magnesia gegebenen Vorschriften.

Die Phosphorsäure des in Wasser nicht löslichen Theiles der Aschen wird je nach der Anwesenheit von mehr oder weniger Eisen zunächst zwar verschieden behandelt, endlich jedoch stets als Magnesia-Ammoniaksalz gefällt und nach den angegebenen Vorschriften gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Es ist unerlässlich, dass man den Niederschlag genau nach den §. 167. angegebenen Vorschriften behandelt. Im Falle, dass eine kleine Quantität phosphorsauren Eisenoxydes sich nach §. 164. 1. in der Asche gefunden hat, kann man diese, wie es in diesem Paragraphen angegeben ist, durch Essigsäure von anderen Phosphaten befreit auf einem kleinen Filter sammeln, auswaschen, trocknen, glühen

und wägen; man bringt es dann als phosphorsaures Eisenoxyd auch in Berechnung.

**Volumetrische Bestimmung der Phosphorsäure in Aschen.*)**

171. Essigsaures Uranoxyd giebt mit phosphorsauren Verbindungen in essigsaurer Lösung einen hellgrauen, flockigen, unlöslichen Niederschlag von constanter Zusammensetzung, welcher 19,81 pCt. $P_2O_5$ enthält und weder durch überschüssig zugesetztes essigsaures Uranoxyd noch durch Zusatz von Ferrocyancalium in seiner Zusammensetzung geändert wird.

Ferrocyankalium giebt in sauren Uranoxydlösungen einen dunkelbraunen Niederschlag, der selbst bei ausserordentlicher Verdünnung dieser Lösungen noch deutlich wahrzunehmen ist. Auf diese beiden Verbindungen des Urans gründet sich die Titrirung der Phosphorsäure, zu deren Ausführung man ausser einer Auflösung von Ferrocyankalium (deren Gehalt man nicht zu kennen braucht) die folgenden 3 Flüssigkeiten anzufertigen hat:

1) Eine Lösung von phosphorsaurem Natron von bekanntem Phosphorsäuregehalte. Das käufliche phosphorsaure Natron ist gewöhnlich oberflächlich verwittert, man krystallisirt eine Portion aus heissem Wasser um, trocknet die Krystalle gut ab, zerreibt sie, presst zwischen Fliesspapier, löst 10,085 grm. davon abgewogen in Wasser und verdünnt diese Lösung, bis sie gerade 1 Liter beträgt, mit Wasser.

Die so erhaltene Lösung, soll in 100 Ccm. 0,2 grm. $P_2O_5$ enthalten. Man misst von derselben 50 Ccm. ab, verdunstet in einer kleinen Porcellanschale auf dem Wasserbade, erhitzt den Rückstand zum lebhaften Glühen, lässt erkalten und wägt. Wenn die Lösung den richtigen Titer besitzt, so geben 50 Ccm. derselben nach Verdunsten und Glühen des Rückstandes 0,1874 grm. pyrophosphorsaures Natron.

2) Eine Lösung von Essigsäure und essigsaurem Natron. Man löst 100 grm. krystallisirtes essigsaures Natron in etwas Wasser, fügt 100 Ccm. starke Essigsäure hinzu und verdünnt die Mischung im Literkolben bis zum Volumen eines Liter.

3) Titrirte Lösung von essigsaurem Uranoxyd. Man löst käufliches Uranoxyd oder kohlensaures Uranoxydnatron in einer besonders von brenzlichen Stoffen freien Essigsäure und verdünnt diese Lösung etwas mit Wasser. Nachdem man gut gemischt hat, füllt man mit

*) Im Wesentlichen nach Neubauer, Neubauer und Vogel Analyse des Harns. 1863. 4. Aufl.

dieser Lösung eine Bürette, misst mit einer anderen Bürette 50 Ccm. der obigen Lösung von phosphorsaurem Natron ab, lässt sie in ein Becherglas fliessen, fügt 5 Ccm der Lösung von essigsaurem Natron und Essigsäure hinzu, stellt das Becherglas auf ein Wasserbad, erhitzt dies zum Kochen des Wassers und lässt nun aus der Bürette tropfenweise die essigsaure Uranlösung dazufliessen, so lange man die weitere Bildung eines Niederschlags deutlich beobachten kann. Man bringt dann nach gutem Umrühren einen Tropfen der Mischung auf eine weisse Porcellanplatte und lässt auf derselben einen Tropfen Ferrocyankaliumlösung mit einem anderen Glasstabe daneben gebracht von der Seite hinzufliessen. Entsteht beim Zusammenfliessen der Flüssigkeiten keine Farbenveränderung, so ist noch nicht alle Phosphorsäure ausgefällt, man fügt also wieder einige Tropfen Uranlösung hinzu, rührt gut um, bringt wieder einen Tropfen der Mischung auf Porcellan mit einem Tropfen Ferrocyankaliumlösung zusammen u. s. w., bis endlich bei diesem Zusammenfliessen der Tropfen beider Flüssigkeiten eine leichte Braunfärbung an der Stelle, wo sie sich mischen, erkennbar wird. Diese Braunfärbung rührt von der Bildung von Uranferrocyannid her und beweist, dass bereits alle Phosphorsäure an Uranoxyd gebunden und noch ein geringer Ueberschuss von essigsaurem Uranoxyd in Lösung ist. Man liest jetzt ab, wie viel Uranlösung verbraucht ist, wiederholt die Prüfung mit Ferrocyankaliumlösung nach kurzem weiteren Erhitzen auf dem Wasserbade noch einmal; ist die Braunfärbung jetzt wesentlich stärker geworden, so wiederholt man die Bestimmung mit einer neuen Portion von 50 Ccm. der Phosphorsäurelösung, indem man die Uranlösung diesmal vorsichtiger zusetzt, bis gerade nach einigem Erhitzen eine Probe der Mischung mit einem Tropfen Ferrocyankaliumlösung schwach braune Färbung giebt. Hat man auf diese Weise erfahren, wie viel Uranlösung erforderlich ist, um 0,1 grm. $P_2O_5$ zu fällen, so verdünnt man diese Lösung bis 20 Ccm. derselben 0,1 grm. $P_2O_5$ d. h. bis 1 Ccm. derselben 0,005 grm. $P_2O_5$ entsprechen.

Es sei z. B. gefunden, dass 50 Ccm. der Phosphorsäurelösung 5,4 Ccm. der Uranlösung verbrauchten, bis die braune Endreaction erschien, es mussten dann 14,6 Ccm. Wasser zu 5,4 Ccm. Uranlösung gesetzt werden, um die richtige titrirte Uranlösung herzustellen und wenn im Ganzen 240 Ccm. solcher concentrirter Uranlösung zu Gebote ständen, so würde zu dieser Quantität $\frac{240.14.6}{5,4}$ oder 648,9 Ccm. Wasser zuzusetzen sein, um eine richtige titrirte Uranlösung zu erhalten, von der 1 Ccm. dann 0,005 grm. $P_2O_5$ entspricht.

172. Die Bestimmung der Phosphorsäure in Aschen lässt sich nun mit der titrirten Uranlösung schnell ausführen, falls die Lösung der Asche frei von Eisenoxyd ist. Enthält aber die Asche Eisenoxyd, so neutralisirt man, falls nicht mehr Eisenoxyd da ist als die Phosphorsäure zu sättigen vermag (vergl. §. 165. 1.), die freie Salzsäure fast durch Ammoniak, fügt $^1/_{10}$ ihres Volumens von der obigen Lösung von Essigsäure und essigsaurem Natron hinzu, filtrirt den flockigen Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd ab, wäscht aus, trocknet den Niederschlag und bestimmt das phosphorsaure Eisenoxyd nach dem im vorigen Paragraphen angegebenen Verfahren. Das Filtrat durch Abdampfen ungefähr auf das frühere Volumen concentrirt titrirt man dann mit der Uranlösung.

Ist in der Asche mehr Eisenoxyd als die Phosphorsäure zu sättigen vermag (vergl. §. 165. 2.), so ist das Eisen zunächst von der Phosphorsäure zu trennen, nach Ausfällung und Abfiltriren des Schwefeleisens das Filtrat mit kohlensaurem Natron zu neutralisiren, zur Trockne einzudampfen, der Rückstand zu glühen, nach dem Erkalten wieder in Wasser zu lösen und nun nach Zusatz von $^1/_{10}$ Volumen der Essigsäure- und essigsauren Natronlösung mit Uranlösung zu titriren. Der Wasserauszug einer Asche kann stets ohne weitere Vorbereitung mit Essigsäuremischung versetzt und mit Uranlösung titrirt werden.

Diese Titrirung wird ganz in der nämlichen Weise ausgeführt, wie es oben zur Titerstellung der Uranlösung angegeben ist. Man stellt die zu titrirende Flüssigkeit nach dem Mischen mit $^1/_{10}$ Volumen Essigsäuremischung aufs Wasserbad, erhitzt dieses, lässt Uranlösung aus einer damit gefüllten Bürette zu der Flüssigkeit in kleinen Portionen einfliessen, so lange man eine weitere Vermehrung des Niederschlags dabei zu erkennen vermag; ist dies nicht mehr deutlich zu unterscheiden, so bringt man nach gutem Umrühren einen Tropfen der Mischung auf einen Porcellanteller und lässt von der Seite einen Tropfen Ferrocyankaliumlösung hinzutreten, fliessen die Tropfen zusammen, ohne dass sich Braunfärbung zeigt, so kann man wieder eine kleine Portion Uranlösung in die zu titrirende Flüssigkeit einfliessen lassen, umrühren und nun abermals in der angegebenen Weise mit Ferrocyankaliumlösung prüfen u. s. w., bis endlich der Tropfen auf Porcellan mit Ferrocyankalium eine braune Färbung erhält. Man liest dann ab, wie viel Uranlösung verbraucht ist und erhält durch das Produkt der Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter mit 5 das Gewicht von $P_2O_5$ in Milligrammen, welches sich in der Flüssigkeit befindet, deren Titrirung man ausgeführt hat.

Man versäume nicht, noch ein Paar Minuten auf dem Wasserbade

zu erhitzen und dann abermals die Mischung in der angegebenen Weise mit Ferrocyankalium zu prüfen; ist jetzt die Braunfärbung zu stark, so wiederholt man die Titrirung mit einer neuen Portion der Aschelösung unter vorsichtigerem Zusatz der Uranlösung.

So umständlich die angegebenen Vorbereitungen zur Titrirung der Phosphorsäure in Aschen mit Uranlösung zu sein scheinen, erfordern sie doch einerseits nicht viel Zeit und dann ist die Titrirung selbst sehr schnell ausführbar; sie ist auch hinreichend genau. Ganz besonders ist diese Methode zu empfehlen, wenn ganze Reihen von Phosphorsäurebestimmungen in Aschen auszuführen sind. Die Vorbereitungen werden eigentlich allein umständlich in der Blutasche wegen der Anwesenheit von viel Eisenoxyd, in bei Weitem den meisten Aschen ist die Quantität des Eisenoxyds so gering, z. B. des Harns, dass man die ganze Phosphorsäure der Asche ohne vorherige Trennung des phosphorsauren Eisenoxyd mit nicht bemerkbarem Fehler durch Titrirung bestimmen kann. Man verwendet zweckmässig zur Titrirung der Phosphorsäure eine Lösung, welche ¼ bis ½ grm. Asche enthält, doch lässt sich darüber natürlich nichts völlig allgemein vorschreiben.

Die von Liebig zuerst empfohlene Titrirung der Phosphorsäure mit Eisenchlorid steht der obigen mit Uranlösung weit an Genauigkeit nach und ist auch nur für ganz spezielle Zwecke angegeben.

### Bestimmung des Eisengehaltes der Aschen.

173. Ist der Eisengehalt der Asche, welche zu untersuchen ist, so unbedeutend, dass die vorhandene Phosphorsäure das Eisenoxyd zu sättigen vermag und daher die salzsaure Lösung der Asche mit Ammoniak einen weissen Niederschlag giebt, so ist es am zweckmässigsten, das in Essigsäure unlösliche phosphorsaure Eisenoxyd von den übrigen Phosphaten durch diese Säure getrennt, auf einem Filterchen zu sammeln, zu trocknen, zu glühen und aus dem Gewichte dieses Niederschlags das Eisen zu berechnen. Der Niederschlag unter den angegebenen Verhältnissen erhalten besitzt stets die Zusammensetzung $PFeO_4$ und enthält hiernach 52,98 pCt. $Fe_2O_3$ oder 37,09 pCt. Fe. In dieser Weise bestimmt man am Einfachsten und hinreichend genau das Eisen in der Asche von Harn, Serum, Transsudaten, Secreten, vergl. §. 170.

Ist dagegen der durch Ammoniak in der salzsauren Lösung der Asche erhaltene Niederschlag röthlich gefärbt, also relativ zur Phosphorsäure mehr Eisen vorhanden als der Formel $PFeO_4$ entspricht, z. B. in der Asche des Blutes oder der bluthaltigen Organe, so bestimmt man den Eisengehalt am Bequemsten durch Titrirung mit Uebermangansäure nach dem folgenden Paragraphen.

Statt dessen kann man auch, wie es der qualitative in §. 164. 2. beschriebene Gang vorschreibt, das Eisen von Kalk, Magnesia, Mangan,

Phosphorsäure trennen; man erhält es dann als Schwefeleisenniederschlag. Man wäscht diesen Niederschlag mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus und hält während des Auswaschens den Trichter mit einer Glasplatte bedeckt, löst darauf den Niederschlag in verdünnter Salzsäure, kocht die Lösung mit starker Salpetersäure, bis sie gelb und klar geworden ist, filtrirt durch ein aschefreies Filter ausgeschiedenen Schwefel ab, und fällt im Filtrate durch überschüssiges Ammoniak das Eisenoxydhydrat. Digerirt man die Flüssigkeit einige Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich das Oxydhydrat gut flockig aus, man sammelt es auf kleinem aschefreien Filter, trocknet letzteres mit dem Niederschlage, glüht heftig bei Luftzutritt und wägt nach dem Erkalten über Schwefelsäure. Im gewogenen Eisenoxyd ist 0,7 des Gewichts Eisen enthalten.

### Volumetrische Bestimmung des Eisens mit Uebermangansäure.

174. Eisenoxydulsalze werden durch Uebermangansäure in Eisenoxydsalze umgewandelt, während die Uebermangansäure selbst in der sauren Lösung in Manganoxydulsalz übergeht. Hat man nun in einer Flüssigkeit keine anderen leicht oxydirbaren Substanzen, so kann man alles Eisen in Oxydulsalz durch Reduction überführen, dann mit einer Uebermangansäurelösung von bekanntem Gehalte das Oxydul in Oxyd überführen und aus der Quantität der verbrauchten Uebermangansäurelösung berechnen, wie viel Eisen die Asche enthält.

Zu dieser Titrirung ist 1) zunächst eine Bürette mit Glashahn oder eine Chamäleonbürette, wie sie MOHR in seinem Lehrbuch der Titrirmethode beschreibt*) erforderlich, 2) eine titrirte Lösung von übermangansaurem Kali, 3) Ferrocyankalium, 4) reines eisenfreies Zink oder schwefligsaures Natron.

Zur Anfertigung der titrirten Manganlösung kocht man grünes mangansaures Kali mit kleinen Portionen Wasser aus, lässt absitzen und filtrirt durch einen ausgeglühten Asbestpfropf, der im Trichter steckt, in die Flasche, in welcher die Lösung aufbewahrt werden soll. Jede Berührung der Lösung mit organischen Stoffen, auch mit Papier, Kork ist zu vermeiden.

Statt dessen ist es einfacher, das käufliche krystallisirte übermangansaure Kali in Wasser zu lösen. Zur Bestimmung des Gehaltes der Lösung an Uebermangansäure löst man 7,543 grm. krystallisirtes

---

*) Diese Büretten haben die Einrichtung der Spritzflaschen, nur statt der Flasche eine graduirte unten geschlossene Röhre.

aber trockenes Ferrocyankalium in Wasser auf und verdünnt diese Lösung zum Liter, schüttelt gut um und lässt von dieser Lösung 10 Ccm. in einen Glaskolben fliessen, der für das Niveau von 60 Ccm. Flüssigkeit eine Marke, aber mindestens doppelt so grossen Inhalt hat, fügt 50 Ccm. Wasser hinzu und säuert die Mischung mit reiner Salzsäure an.

Dann füllt man die oben beschriebene Chamäleon- oder Glashahnbürette mit der Lösung von übermangansaurem Kali bis zum 0-Strich und lässt nun aus derselben diese Lösung in kleinen Portionen so lange zu der Ferrocyankaliumlösung fliessen, bis auch nach gutem Umschütteln die Rosafärbung der Lösung nicht verschwindet.*) Man liest nun ab, wie viel von der Lösung hierzu verbraucht ist; die verbrauchte Quantität entspricht 10 Milligr. Eisen.

Um nun mit der titrirten Lösung von übermangansaurem Kali in Aschen den Eisengehalt zu bestimmen, löst man die gewogene Portion der Asche in verdünnter Salzsäure, (oder misst von der Lösung einen bestimmten Theil ab) bringt die Lösung in den obigen Kolben, fügt etwas Zink oder schwefligsaures Natron hinzu und erhitzt zum Kochen. Ist der Geruch nach schwefliger Säure völlig verschwunden, oder das Zink vollkommen gelöst und die Flüssigkeit völlig farblos, so kann man zur Titrirung schreiten, ist auch nur schwache gelbliche Färbung vorhanden, so ist nochmals mit etwas Zink oder schwefligsaurem Natron in der angegebenen Weise zu behandeln. Zu der dann völlig erkalteten reducirten Aschenlösung fügt man nun Wasser, bis das Volumen der Mischung 50 Ccm. beträgt, lässt dann die titrirte Manganlösung in kleinen Portionen zufliessen, bis nach gutem Umschütteln die Rosafärbung bleibend wird und berechnet jetzt aus der verbrauchten Titrirflüssigkeit die Quantität des Eisens, welche die Asche enthält.

Wenn alle gegebenen Vorschriften eingehalten werden und der Titer der Uebermangansäurelösung kurz vor der Titrirung bestimmt war, so ist die Bestimmung genau; die geringsten Abweichungen können enorme Fehler veranlassen. Die Rosafärbung der Flüssigkeit, welche als Endreaction bleibend erscheint, sieht man am Besten, wenn man durch die Flüssigkeit nach einer weissen Fläche sieht.

Ueber die Bestimmung des Eisengehaltes der Blutasche vergl. Pelouze, Compt. rend. T. 60. p. 880.

---

*) Nach einiger Zeit verschwindet diese Rothfärbung; doch ist dies dann keine Wirkung des Ferrocyankalium mehr.

### Bestimmung des Mangan und der Kieselsäure.

175. Der Gehalt thierischer Aschen an Mangan ist meist zu unbedeutend, als dass er ohne Verwendung sehr grosser Aschemengen irgend genau bestimmt werden könnte. Hat man das Mangan entsprechend dem §. 164. 2. angegebenen Verfahren als Schwefelmangan gefällt, den Niederschlag auf kleinem Filter gesammelt oder besser durch Decantiren von der Flüssigkeit getrennt, mit schwefelammoniumhaltigem Wasser gewaschen, so bringt man ihn am Besten in ein Tiegelchen, trocknet und glüht bis zur völligen Veraschung des Filters. Nach dem Erkalten bestreut man die geglühte Masse mit etwas reinem Schwefelpulver, bedeckt den Tiegel mit einem in seiner Mitte durchbohrten Deckel, führt durch dies Loch die rechtwinklig umgebogene Spitze einer Glasröhre ein, die in den Tiegel hinabragend doch noch in genügendem Abstande von der Substanz am Boden des Tiegels sich befindet, leitet durch diese Röhre getrocknetes Wasserstoffgas, welches man aus Zink und verdünnter Schwefelsäure bereitet und in einem Rohre mit Chlorcalcium oder besser Natronkalk gefüllt trocknet, erhitzt, wenn die Entwickelung einige Zeit im Gange ist, den Tiegel zum lebhaftesten Glühen, so dass aller überschüssiger Schwefel entfernt wird, lässt im Wasserstoffstrome erkalten und wägt. Das Mangan wird bei diesem Verfahren in Mangansulfür verwandelt.*)

Um die Kieselsäure in organischen Stoffen zu bestimmen, ist das Veraschen derselben in Platingefässen vorzunehmen und möglichst vollständig die Kohle durch Glühen zu entfernen. Man übergiesst dann die Asche mit Salzsäure und digerirt bis zur Lösung, verdampft zur Trockne und erhitzt auf dem Sandbade über 100°, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen, digerirt den Rückstand mit Salzsäure auf dem Wasserbade einige Zeit, verdünnt dann mit Wasser und bringt die allein ungelöst bleibende Kieselsäure auf ein kleines Filter, wäscht gut aus, trocknet, glüht und wägt nach dem Erkalten über Schwefelsäure. Man prüft endlich die gewogene Kieselsäure auf ihre Reinheit durch Kochen mit mässig concentrirter Lösung von kohlensaurem Natron; ist sie rein, so löst sie sich hierbei klar auf.

### Bestimmung der Kohlensäure.

176. In den Aschen der meisten Organe oder Flüssigkeiten höherer Thiere findet sich nur wenig Kohlensäure, so dass die Bestimmung

*) H. Rose in Pogg. Ann. Bd. 110. S. 122.

schwer gelingt, nur die Knochen und Concremente machen eine Ausnahme hiervon. Für alle derartige Aschenuntersuchungen eignet sich, wenn die Quantität der Kohlensäure nicht zu unbedeutend ist, die Methode von MULDER in der von FRESENIUS angegebenen Modifikation*) am Besten; sehr kleine Mengen von Kohlensäure werden noch am Zweckmässigsten nach der PETTENKOFER'schen Methode bestimmt.

Das von FRESENIUS modificirte MULDER'sche Verfahren erfordert den in der Abbildung dargestellten Apparat.

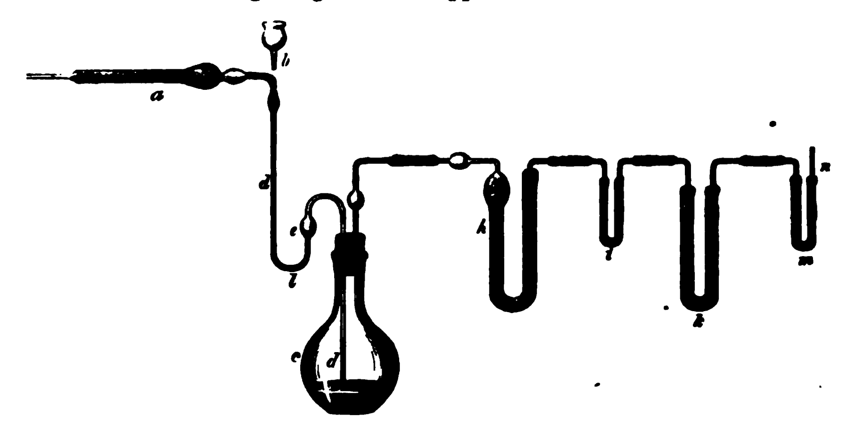


Fig. 9.

Der etwa 300 Ccm. fassende Kolben **c** ist mit einem doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen geschlossen, durch denselben geht die Röhre **dd** bis nahe zum Boden des Kolben. An das andere Ende des Rohres kann mittelst eines Kautschukrohres das Trichterchen **b** oder dieRöhre **a**, welche mit Aetzkali- oder Natronkalkstücken gefüllt ist, angefügt werden. Durch die andere Bohrung des Stopfens geht eine rechtwinklig gebogene Röhre zur Anfügung der Uröhre **h**, letztere enthält in dem dem Kolben zugekehrten Schenkel Stücke von Chlorcalcium, im andern Schenkel Bimsteinstücke, welche mit entwässertem Kupfervitriol imprägnirt und überzogen sind**). Das daran gefügte Röhrchen **i** enthält Glasstückchen, die mit 6—8 Tropfen Schwefelsäure befeuchtet sind und durch Asbestpfropfen oben von dem Korke entfernt gehalten werden. Die

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 1. Heft 2. u. FRESENIUS Anleit. z. quant. chem. Analyse 5. Aufl. S. 367.

**) Zur Anfertigung dieses Präparats kocht man die Bimsteinstücke in concentrirter Kupfervitriollösung, bis alle Luft aus ihnen entwichen ist; trocknet und erhitzt sie dann bis zur völligen Entwässerung des Kupfervitriols.

Uröhre **k** ist zu $^1/_8$ mit etwa 20 grm. grobkörnigem Natronkalk gefüllt, das letzte $^1/_8$ enthält grobkörniges Chlorcalcium. Im Röhrchen **m** endlich befinden sich im innern Schenkel Chlorcalciumstückchen, im äusseren Natronkalk. Die Stopfen der Röhren **i k m** sind mit Siegellack zu überziehen.

Die Bestimmung der einzelnen Theile des Apparates wird sich aus dem Folgenden ergeben: Wenn man den Kohlensäuregehalt einer Asche (gepulverte Knochen oder Concremente können auf gleiche Weise geprüft werden) bestimmen will, bringt man die trocken gewogene Substanz in den Kolben **c**, fügt etwas Wasser hinzu, wägt dann die an den Enden mit Glasstäbchen und Kautschukröhrchen verschlossenen Röhren **i** und **k** zusammen. Man stellt dann den Kolben auf ein Drahtnetz, hängt die Röhre **a** an den Enden verschlossen an einem Halter auf, ebenso die übrigen Röhren und verbindet dieselben in der angegebenen Reihenfolge mit einander. Das Trichterchen **b** wird nun mit der Röhre **d** verbunden und durch dasselbe zunächst einige wenige Tropfen Quecksilber zum Verschluss bei **l** eingegossen. Auf das Quecksilber giesst man etwas gewöhnliche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Salzsäure und indem man gelinde an **n** saugt, lässt man eine kleine Portion Salzsäure durch die Röhre **d** in den Kolben treten (in der Kugel **e** bleibt das Quecksilber zurück). An dem Durchstreichen der Gase durch die Schwefelsäure im Röhrchen **i** beobachtet man die Geschwindigkeit der Kohlensäureentwickelung im Kolben, lässt sie nach, so saugt man wieder bei **n**, bis eine weitere Portion Säure in den Kolben übergetreten ist, beobachtet die erfolgende Gasentwickelung u. s. w., bis neue Portion Säure im Kolben keine Wirkung mehr zeigt. Man füllt dann die Röhre **d** durch **b** mehrmals mit heissem Wasser, um die in **d** und **e** befindliche Säure überzutreiben, nimmt dann **b** ab und verbindet **d** mit **a**, erhitzt darauf allmälig den Inhalt von **c** zum gelinden Sieden und erhält dabei so lange, bis die vordere Kugel an **h** heiss geworden ist und saugt nun durch einen bei **n** angefügten Aspirator langsam das etwa 6fache Volumen vom Kolben **c** Luft durch **d d** u. s. w. durch den ganzen Apparat im gleichmässigen Strome. Sofort wird dann **e** von **h** getrennt und unmittelbar nach dem Erkalten die Röhren **i** und **k** mit ihren Glasstäbchen wieder geschlossen zusammen gewogen.

Ihre Gewichtszunahme entspricht dem Kohlensäuregehalte der in den Kolben **a** gebrachten Substanz.

Die Röhren **i** und **k**, besonders das letztere kann gut verschlossen aufbewahrt ohne neue Füllung zu mehreren Versuchen dienen.

Die Bestimmung der Kohlensäure der Aschen mittelst des Frese-

nius Will'schen Apparates oder einer seiner zahlreichen Abänderungen ist meist weniger umständlich, als das Mulder'sche Verfahren, aber aus verschiedenen Gründen weniger genau; über die Ausführung dieser Bestimmung vergl. Fresenius Anl. z. quant. Anal. 5. Aufl. S. 364. Der zu dieser Bestimmung dienende Apparat ist unten in §. 203. Fig. 10. abgebildet.

---

## Untersuchung des Harns.

### Bestandtheile des Harns im normalen und pathologischen Zustande.

177. Mit Ausnahme der Vögel und der beschuppten Amphibien ist der Harn der sämmtlichen Wirbelthiere und ebenso der des Menschen im Wesentlichen eine Lösung von Harnstoff und anorganischen Stoffen, unter denen das Chlornatrium am Meisten vorherrscht. Bei einer nicht unbedeutenden Anzahl von Pflanzenfressern, besonders Säugethieren, enthält der Harn neben Harnstoff noch reichliche Quantitäten von Hippursäure, die bei Menschen und Fleischfressern entweder ganz fehlt oder nur in Spuren angetroffen wird; bei Vögeln und beschuppten Amphibien stellt der Harn einen Brei von Harnsäure und harnsauren Salzen dar und der Harnstoff findet sich darin meist nur in Spuren. Neben den reichlich enthaltenen genannten Stoffen finden sich im Harne des Menschen und der Säugethiere, soweit bis jetzt derselbe hinreichend untersucht ist, noch geringe Quantitäten von Milchsäure, Glycerinphosphorsäure, Kreatinin, Xanthin, Traubenzucker, Indican, eines oder mehrerer den Harn gelb färbender Stoffe, die noch nicht näher bekannt sind, und etwas Schleim; von anorganischen Stoffen enthält der Harn ausser Chlornatrium noch die Phosphate von Natron, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd und schwefelsaurem Alkali als constante Bestandtheile, seltener und nur bei Pflanzennahrung auch kohlensauren Kalk. Ammoniaksalze fehlen wie es scheint im Harne nie ganz, doch ist im normalen Zustande ihre Quantität nur sehr gering. Während des Fötalzustandes scheiden Menschen und Rinder, ebenso wie einige Tage nach der Geburt, Allantoïn im Harne aus. Dasselbe ist auch im Harne erwachsener Thiere neuerdings nicht selten gefunden. Ausser diesen normalen Bestandtheilen kann der Harn in Krankheiten noch folgende Stoffe enthalten: Albumin Caseïn, Fibrin, Methämoglobin oder Haematin, Gallenfarbstoffe, Gallensäuren, Leucin, Tyrosin, Cystin, Inosit, Fette, Lecithin. Spuren von Fermenten wie Pepsin und einer dem Ptyalin ähnlichen Substanz sind gleichfalls im Harne gefunden.

Der normale und auch die meisten pathologischen Harne erhalten sich in reinen Gefässen bei kühler Temperatur mehrere Tage ziemlich unverändert, wenn nicht Fermente (Vibrionen etc.) hineingelangen.

## Allgemeine Eigenschaften des Harns.

### Geruch, Klarheit, Fluorescenz, Consistenz, spec. Gewicht.

178. Der Geruch des Harns von Menschen und Thieren ist noch nicht auf bestimmte chemische Stoffe zurückgeführt. Nachdem die Zersetzung des Harns durch Fäulniss begonnen hat, erhält der Harn stets einen deutlich ammoniakalischen Geruch, weil bei der Zersetzung des Harnstoffs Aetzammoniak entweicht.

Der frisch gelassene normale Harn von Menschen und fleischfressenden Säugethieren erscheint klar und durchsichtig, setzt aber doch nach kürzerem oder längerem Stehen ein Wölkchen von Schleim ab, in dem sich bald einzelne mikroskopische Octaëder von oxalsaurem Kalke einfinden. Ist der Harn getrübt, so lässt man ihn einige Stunden am Besten in einem Spitzgläschen an einem kühlen Orte stehen, giesst dann vom Sedimente ab und prüft Sediment und die nöthigenfalls noch filtrirte Flüssigkeit getrennt. Hinsichtlich der Sedimente vergl. §. 206. und die folgenden Paragraphen.

Der Harn von Pflanzenfressern ist meist mehr oder weniger trübe durch Niederschläge von oxalsaurem oder kohlensaurem Kalke und Schleim.

Ausser der geringen Trübung, welche die suspendirten schleimigen Massen auch im normalen Harne erzeugen, zeigt der Harn von Menschen und Säugethieren meist auch eine bemerkbare wahre weissliche Fluorescenz; man weiss jedoch nicht, durch welche Stoffe dieselbe bewirkt wird. Hinsichtlich der Untersuchung in dieser Richtung vergl. §. 23.

Die Consistenz des Harns von Menschen und den meisten Säugethieren ist die einer gut tropfbaren Flüssigkeit; er besitzt weder Zähigkeit noch Klebrigkeit, pathologisch wird der Harn zuweilen gallartig durch reichliche Schleimbeimengung mit oder ohne Albumingehalt bei Blasencatarrhen. Eine eigenthümlich zähe, schleimige Beschaffenheit zeigt häufig bei völliger Klarheit der Pferdeharn, so dass er beim Ausfliessen aus einem Gefässe sich in langen Fäden hinabzieht. Beim Kochen wird dieser Harn getrübt unter Ausscheidung von kohlensaurem Kalk und büsst dabei viel von seiner Zähigkeit ein. Dieser Pferdeharn enthält viel Schleim, ebenso wie der menschliche Harn bei Blasencatarrh.

Mit Luft geschüttelt bildet der normale menschliche Harn Schaum,

der in der Ruhe bald wieder verschwindet, ist der Harn dagegen eiweisshaltig oder enthält er viel Schleim, so bildet sich beim Schütteln ein feinblasiger langbleibender Schaum.

Das spec. Gewicht des Harns, welches stets am Einfachsten mittelst des Aräometers geprüft wird, schwankt bei menschlichen Harnen zwischen 1,000 und 1,050; Hundeharn kann bis über 1,060 spec. Gewicht haben; das durchschnittliche spec. Gewicht des menschlichen Harns mag etwa 1,014 betragen. Zeigt ein Harn sehr hohes spec. Gewicht, so ist Meliturie zu vermuthen, ist dagegen diese Krankheit nicht vorhanden, so zeigt das spec. Gewicht im Ganzen Steigen und Fallen mit dem Harnstoffgehalt des Harns und besonders mit dem Gehalte an Chlornatrium.

## Farbe des Harns.

179. Ein mehr oder weniger gesättigtes Gelb ist die Farbe des normalen Harns von Menschen und fast allen Thieren, soweit dieselben überhaupt flüssigen Harn liefern; Pferde- und Rinder-Harn ist fast immer dunkler bräunlich gefärbt.

Eine sehr blasse Färbung zeigt der menschliche Harn bei grosser Verdünnung z. B. bei Diabetes, Chlorose und Hydrämie, chronischen Rückenmarkskrankheiten.

Eine dunkle bräunliche bis schwarze Farbe des Harns kann bedingt sein durch reichlichen Gehalt an normalen Harnfarbstoffen (dies findet hauptsächlich statt bei starker Concentration des Harns, bei Leberkrankheiten, Icterus, Wechselfieber, besonders bei melanotischen Carcinomen, aber auch ein ganz normal gelb gefärbter Harn kann beim Stehen dunkler, obwohl höchstens hellbraun gefärbt werden.

Auch durch Gallenfarbstoffe, durch Methämoglobin oder Haematin (Vergiftung mit Arsenwasserstoff, Haematin (Vergiftung mit Arsenwasserstoff, Haematurie der Rinder) kann sehr dunkle Färbung des Harns bedingt sein, und endlich können gerbstoffhaltige Medicamente braune Färbung hervorrufen. Beim Eindampfen in der Hitze wird die Farbe des Harns meist dunkler, wahrscheinlich durch Zersetzung von Indican und Zucker.

Rothe Farbe bekommt der Harn oft in Digestionsstörungen und fieberhaften Krankheiten. Diese Rothfärbung der Flüssigkeit ist aber wohl zu unterscheiden von einer durch mikroskopische Untersuchung der Sedimente leicht zu entdeckenden Rothfärbung des Harns durch Blutkörperchen.

Auch durch Chrysophansäure (Rhabarber, Sennesblätter) wird der

Harn mehrere Tage nachher roth gefärbt, wenn er alkalisch ist; auf Zusatz überschüssiger Säure wird er aber in diesem Falle sofort goldgelb und diese Veränderung der Farbe tritt nicht ein, wenn die Röthe durch die §. 131. beschriebenen Farbstoffe bewirkt ist.

Eine gelbgrüne oder grüne Färbung zeigt der Harn oft bei Gelbsucht wegen Gehalt an Gallenfarbstoffen.

Eine blaue Färbung auch blaues Häutchen oder Sediment von dieser Farbe wird im Harne wohl nur durch Bildung von Indigo aus Indican erzeugt; der frische Harn zeigt nie diese Färbung.

Zur relativen Feststellung des Gehaltes der Harne an Harnfarbstoff hat VOGEL*) ein Verfahren angegeben, das jedoch so lange noch ziemlich nutzlos erscheinen muss, bis man etwas über die normalen färbenden Bestandtheile des Harns weiss.

Zur Vergleichung zweier Harne hinsichtlich der Farbe kann man sich am Besten der Glaskästchen bedienen, wie sie §. 225. beschrieben sind. Durch Verdünnung eines gemessenen Volumen von dunklerem Harne mit gemessenen Wassermengen aus einer Bürette, bis der so verdünnte Harn in gleicher Dicke der Schicht im durchfallenden Lichte betrachtet dem andern Harne an Farbenintensität gleich geworden ist, kann man bei gleicher Durchsichtigkeit beider Harne einen Ausdruck für die Sättigung ihrer Farbe erhalten.

## Reaction des Harns.

180. Die Reaction des Harns ist im Ganzen abhängig von der Nahrung, sie ist sauer bei Menschen und Thieren während des Hungerzustandes und bei Fleischkost, neutral oder alkalisch bei vegetabilischer Nahrung. Der frisch gelassene Harn von Menschen und Fleischfressern verdankt die saure Reaction, so lange er frisch ist, seinem Gehalte an saurem phosphorsauren Alkali; beim Stehen verringert sich meist allmälig der Säuregrad, während zugleich, wie oben erwähnt ist, die Färbung dunkler wird, sich Schleim und oft auch Harnsäure ausscheidet.

Wenn man sich überzeugen will, ob die saure Reaction eines Harns ausser dem sauren Phosphat noch von freien nicht flüchtigen organischen Säuren bewirkt wird, fällt man den Harn mit einem grossen Ueberschuss von Alkohol, filtrirt, verdampft bei mässiger Erhitzung in flacher Schale auf dem Wasserbade zum sehr kleinen Volumen, fällt nochmals mit absolutem Alkohol und prüft das wieder verdunstete Filtrat mit Lackmus.

*) NEUBAUER und VOGEL Anl. z. Anal. des Harns 4. Aufl. S. 125.

Die Untersuchung auf flüchtige fette Säuren im Harne wird nach dem §. 70. angegebenen Verfahren ausgeführt. Rührt die saure Reaction des Harns nur von sauren Phosphaten her, so nimmt das Alkoholextrakt keine saure Reaction an, während der durch den Alkhol gefällte Niederschlag mit Wasser befeuchtet intensiv saure Reaction zeigt.

Alkalische Reaction des Harns kann bewirkt sein durch phosphorsaures Natron ($PHNa_2O_4$) oder kohlensaures Natron oder Ammoniak. Ist letzteres die Ursache, so bläuet sich ein über dem Harne aufgehängter, vorher angefeuchteter rother Lackmuspapierstreifen binnen kurzer Zeit, ist dagegen kohlensaures Natron die Ursache, so giebt der durch Abdampfen stark concentrirte (und wenn ein Niederschlag sich gebildet hat, filtrirte) Harn mit Salzsäure Aufschäumen durch Entweichen von Kohlensäure.

Zur Bestimmung des Säuregrades vom Harne kann man sich einer titrirten sehr verdünnten Natronlauge bedienen, die man zu einem gemessenen Volumen Harn so lange aus einer Bürette zufliessen lässt, bis Lackmuspapier durch das Gemisch gerade violett gefärbt erscheint.

Eine solche verdünnte Natronlauge erhält man entweder sehr einfach dadurch, dass man die MOHR'sche Normalnatronlauge, von welcher 1 Ccm. 0,031 grm. NaO entspricht (vergl. §. 183 Anmerkung), auf $^1/_{10}$ ihrer Concentration verdünnt und somit eine Lauge erhält, von der 1 Ccm. 0,0031 grm. NaO entspricht (da dise Normalnatronlauge zu vielen anderen Zwecken gebraucht wird, ist sie in den Laboratorien meist vorräthig), oder man löst 10 grm. reine trockene Krystalle von Oxalsäure in Wasser, verdünnt zu einem Liter Lösung und fertigt sich nun eine verdünnte Natronlauge an, von welcher 10 Ccm. gerade 10 Ccm. dieser Oxalsäurelösung neutralisiren, so dass einige Tropfen zugefügter Lackmustinktur oder besser Blauholztinktur gerade violett gefärbt werden.

Um nun die Bestimmung des Säuregrades eines Harns auszuführen, misst man von demselben 100 Ccm. in ein Becherglas ab und lässt aus einer Bürette die Natronlauge zufliessen, bis Lackmuspapier durch die Mischung weder blau noch roth, sondern violett gefärbt wird. Die Prüfung mit Lackmuspapier ist dem Zusatz der Tinktur vorzuziehen, weil die gelbe Farbe des Harns die Genauigkeit der Unterscheidung des bei der Neutralität eintretenden Farbenwechsels erheblich beeinträchtigt und überhaupt die Beobachtung der Aenderung der Farbe auf weissem Papier sicherer ist.

## Bestimmung der festen Stoffe des Harns.

181. Wenn man Harn auf dem Wasserbade verdunstet, so erhält man einen syrupartigen Rückstand, der nie völlig trocknet und fortdauernd Spuren von Ammoniak entwickelt. Die Ursache der Ammoniakentwicklung ist die Einwirkung des sauren Natronphosphats auf den Harnstoff in sehr concentrirter Lösung; der Harnstoff wird nämlich beim starken Eindampfen der wässrigen Lösung durch dies Salz zerlegt zu Kohlensäure und Ammoniak, Ammoniak verbindet sich mit dem Phosphat zu $PNa(NH_4)_2O_4$, aber diese Verbindung zerlegt sich fortwährend wieder bei 100° unter Entwickelung von Ammoniak.

Um nun trotz dieser unvermeidlichen Zersetzung eine Vorstellung vom trocknen Rückstande des Harns zu erhalten, hat Neubauer folgende Methode angewendet*): Durch ein cylindrisches aus Blech gefertigtes Wasserbad geht in der Mitte senkrecht zur Axe des Cylinders ein Blechrohr von 2½—3 Cm. Durchmesser, in welches ein Glasrohr eingeschoben werden kann, in dem sich wieder ein Porzellanschiffchen befindet. Das Porzellanschiffchen ist zu ¾ mit nicht zu kleinen Glassplittern gefüllt, und ist etwa 7—8 Cm. lang und 1,4 Cm. breit. Die Glasröhre, in dem sich das Schiffchen befindet, ist am einen Ende zu einer feineren längeren Röhre ausgezogen, die rechtwinklig gekrümmt nach abwärts durch den doppelt durchbohrten Kork in einen Kolben, der ein abgemessenes Volumen titrirter Schwefelsäure enthält, geht und unter dem Niveau der Säure mündet; in die andere Bohrung des Korkes ist ein Glasröhrchen, welches den Luftraum im Kolben mit einem Aspirator verbindet, eingefügt. Das andere Ende der Glasröhre, welche das Porzellanschiffchen enthält, ist durch einen Kork verschlossen, in welchem eine mit Chlorcalciumstücken gefüllte Röhre eingesteckt ist.

Man trocknet zunächst das Porzellanschiffchen mit den Glasstücken und wägt es in einer Röhre, die mit einem mit Steinöl überzogenen Korke verschlossen ist, lässt dann genau 2 Ccm. Harn aus einer feinen Pipette in das Schiffchen fliessen, schiebt dies in die oben beschriebene am einen Ende ausgezogene Röhre, verschliesst letztere, heizt das Wasserbad und lässt einen mässigen Luftstrom etwa 3 Stunden erst durch das Chlorcalciumrohr, dann über das Schiffchen mit Harn, von da durch das Kölbchen mit titrirter Säure hindurchgehen, wägt darauf wieder das Schiffchen mit dem Harnrückstand in demselben Glasrohre, in dem es vor der Einbringung des Harns gewogen war. Man spült nun das Glasrohr, in welchem das Schiffchen erhitzt wurde mit Wasser aus und lässt dies Spülwasser in das Kölbchen mit Schwefelsäure einfliessen, nimmt dann dies Kölbchen ab, fügt etwas Lackmuslösung zur enthaltenen Schwefelsäure, bestimmt mit einer sehr verdünnten Natronlauge, wie viel Schwefelsäure während des Trocknens durch Ammoniak neutralisirt ist und berechnet hieraus die Menge des zersetzten Harnstoffes. Der im Schiffchen gewogene feste Rückstand des Harns addirt zur Quantität von Harnstoff, welche dem in der titrirten Schwefelsäure gefundenen Ammoniak entspricht, giebt dann den wirklichen Ausdruck für das Gewicht der in 2 Ccm. Harn gelösten Stoffe.

Da es im Ganzen selten von Belang ist, zu wissen, wie viel Wasser und wie viel feste Stoffe ein Harn enthält, möge diese kurze Darstellung der umständlichen Methode genügen, deren genauere Beschreibung in der Anleitung von Neubauer und Vogel zu finden ist.

*) Neubauer und Vogel Anleitung u. s. w. 5. Aufl. S. 127.

### Aufsuchung der einzelnen anorganischen Stoffe im Harn ohne vorhergehende Veraschung.

182. Die Untersuchung auf die einzelnen feuerbeständigen anorganischen Stoffe kann in vielen Fällen ohne weitere Vorbereitungen im frischen Harn vorgenommen werden. Enthält der Harn Albuminstoffe, so werden dieselben vorher durch Kochen unter Zusatz von etwas Essigsäure entfernt und nun das Filtrat untersucht. Bei dieser Behandlung bleiben aber phosphorsaure Erden und Eisenoxyd im Coagulum und können nur nach Veraschung desselben aufgefunden werden.

Der qualitative Nachweis von Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlor, Kalk u. s. w. kann dann in der in den §§. 163. und 164. geschilderten Weise ausgeführt werden, nur hat man sich bei den meisten der erhaltenen Niederschläge zu vergewissern (durch Glühen derselben auf Platinblech), ob sie nicht Harnsäure, harnsaures Ammoniak, Hippursäure, Schleim enthalten.

Speciell das Verhältniss der Phosphorsäure zu den Basen kann man dadurch ermitteln, dass man den Harn mit Aetzammoniak fällt; phosphorsaures Eisenoxyd, phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Magnesia-Ammoniak werden gefällt; diejenige Portion Phosphorsäure, welche durch diese Basen nicht gesättigt ist, bleibt in Lösung und kann nach Abfiltriren jener Niederschläge im Filtrate durch Zusatz von ammoniakalischer Magnesialösung gefällt werden.

Auf Kalium prüft man den Harn durch Fällung mit Platinchlorid unter Zusatz von Alkohol und Untersuchung des durch Filtration oder Abgiessen getrennten Niederschlags mit dem Spectralapparate. Der Niederschlag enthält nämlich stets Ammoniak und seine Entstehung im Harne ist also für sich allein kein genügender Nachweis des Kalium, vergl. folgenden Paragraphen.

Natrium enthält jeder Harn, dagegen fehlt in pathologischen Harnen öfter das Chlor. Giebt ein Harn mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag, so ist er frei von Chlor.

### Untersuchung des Harns auf Ammoniak und quantitative Bestimmung desselben.

183. Enthält ein Harn frisch gelassen bereits Krystalle von phosphorsaurer Magnesia-Ammoniak, so ist nicht daran zu zweifeln, dass er reich an Ammoniak ist; dasselbe ist dann auch durch den Geruch nachzuweisen, und der Harn entwickelt mit Säure gemischt reichlich Kohlensäure. Ein solcher Harn wird aber nur dann entleert, wenn bereits in der Blase Fäulniss des Harns eingetreten ist.

Um in einem neutral oder sauer reagirenden Harne Ammoniaksalze nachzuweisen, versetzt man denselben mit etwas Alkohol, filtrirt, wenn ein Niederschlag entsteht, fügt zum Filtrat einige Tropfen Platinchlorid, lässt einige Stunden stehen, giesst die Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Platindoppelsalzen ab, spült den Niederschlag mit etwas Spiritus ab und prüft ihn nach dem Trocknen in einem gleichfalls getrockneten Kölbchen durch Erhitzen. Enthält er Ammoniumplatinchlorid, so sublimirt beim starken Erhitzen Salmiak, der sich weiter oben im Röhrchen als weisse aus feinen federartigen Nadeln bestehende Masse niederschlägt.

Man kann ferner noch kürzer den Harn auf Ammoniak prüfen, indem man denselben mit einer Mischung von Bleizuckerlösung und Bleiessig fällt, filtrirt und das Filtrat in der Kälte in einem Kolben mit Kalkmilch versetzt, den Kolben mit einem Stopfen verschliesst, an dem ein angefeuchteter Streifen Curcumapapier befestigt ist, welcher die Flüssigkeit noch nicht berührt. Man lässt einige Zeit stehen und beobachtet dann, ob Bräunung des Papiers eingetreten ist; sie tritt wohl immer wenigstens in geringem Grade ein.*) Nach E. BRUECKE's**) lässt sich mit dem NESSLER'schen Reagens im Harne stets Ammoniak nachweisen, mag er alkalisch, neutral oder sauer reagiren; dasselbe bildet sich schon durch Einwirkung von phosphorsaurem Natron auf Harnstoff in wässriger Lösung; hiernach ist der Nachweis von Spuren Ammoniak im Harne überhaupt ohne Interesse. Die BRUECKE'sche Methode ist unten bezüglich der Untersuchung auf Ammoniak in serösen Flüssigkeiten, Blut u. s. w. beschrieben.

Zur quantitativen Bestimmung des Ammoniak im Harne hat NEUBAUER***) folgendes Verfahren angegeben: Man bereitet eine titrirte Schwefelsäure durch Mischen von 14 grm. Schwefelsäurehydrat mit 200 grm. destillirtem Wasser, bestimmt, nachdem das Gemisch erkaltet ist, zweimal in 10 Ccm. desselben durch Fällung mit Chlorbarium u. s. w. (vergl. §. 168.) den Schwefelsäuregehalt. Man titrirt dann auf diese verdünnte Schwefelsäure eine Natronlauge†). Das Verfahren beruht dann

*) NEUBAUER u. VOGEL Anleitung etc. S. 52. 5. Aufl.

**) Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. Bd. 57. 1868. 9. Januar.

***) NEUBAUER u. VOGEL Anleitung etc. S. 184.

†) Zu dieser Bestimmung des Ammoniakgehaltes, ebenso zu der des festen Rückstandes im Harne §. 181., ferner zur Bestimmung der freien Säure im Harne kann die Normalsäure von MOHR und die ihr entsprechende Natronlauge in Anwendung gezogen werden. Man fertigt dieselben zweckmässig in folgender Weise an: 53 grm. trockenes reines kohlensaures Natron, wie man es durch Erhitzen

darauf, dass unter eine Glasglocke, die mit abgeschliffenem Rande, auf einer Glasplatte mit etwas Talg luftdicht aufgesetzt wird, eine Schale mit 10 Ccm. der obigen titrirten Schwefelsäure, darüber auf einem Dreieck von Glas eine etwas kleinere Schale enthaltend 10 oder besser 20 Ccm. des zu prüfenden zuvor filtrirten Harns mit 10 Ccm. Kalkmilch unmittelbar vor dem Einbringen versetzt aufgestellt werden und dass man nun das Ganze 48 Stunden ruhig stehen lässt. Man prüft dann, wie viel Natronlauge die 10 Ccm. Schwefelsäure in der Schale weniger verbrauchen bis zur neutralen Reaction, als der Titer der Lauge und der Säure ergab und berechnet daraus die Quantität Aetzammoniak, welche aus dem Harne in die Säure übergetreten ist.

Ein von Mohr in seinem Lehrbuche der Titrirmethode angegebenes Verfahren zur Bestimmung des Ammoniak im Harne würde richtig und zweckmässig sein, wenn nicht Extractstoffe, besonders Zucker, beim Kochen mit Kalilauge unter Bil-

---

von doppelt kohlensaurem Natron leicht erhält, werden abgewogen, in Wasser gelöst und zu 1 Liter Lösung verdünnt. Man verdünnt nun 2) eine Portion reiner Schwefelsäure mit etwa dem 20fachen Volumen Wasser, indem man erstere in letzteres eingiesst, und fertigt endlich 3) eine verdünnte Natronlauge an, indem man am Besten frisch aus kohlensaurem Natron und Kalkmilch bereitete Lauge durch Decantiren gut von Kalk befreit oder eine concentrirtere Lauge zunächst bis zu etwa 1,10 spec. Gew. mit Wasser verdünnt. Man lässt 10 Ccm. der obigen Sodalösung aus einer Bürette in einen kleinen Kolben fliessen, fügt einige Tropfen Lackmus- oder Blauholztinktur und dann aus einer zweiten Bürette 20 Ccm. der verdünnten Schwefelsäure hinzu, erhitzt zum Kochen, um die Kohlensäure völlig auszutreiben und lässt nun aus einer dritten Bürette von der obigen Natronlauge in kleinen Portionen so lange zufliessen, bis die Farbe der Flüssigkeit nach dem Umschütteln gerade bleibend violett geworden ist. Man liest nun ab, wie viel Natronlauge man verbraucht hat und wiederholt dann denselben Versuch, indem man aber 20 Ccm. Sodalösung dazu abmisst. Waren beim ersten Versuche 14,4, beim zweiten 5,7 Ccm. Natronlauge verbraucht, so entsprechen 14,4 — 5,7 oder 8,7 Ccm. Natronlauge gerade 10 Ccm. der Sodalösung; es sind also je 8,7 Ccm. dieser Lauge mit 1,3 Ccm. Wasser zu verdünnen, um ihr gleichen Natrongehalt zu geben. Ist somit die Normalnatronlauge angefertigt, so misst man 10 Ccm. von der verdünnten Schwefelsäure ab, versetzt mit ein wenig Lackmus- oder Blauholztinktur und lässt aus einer Bürette die Normalnatronlauge so lange in kleinen Portionen zufliessen, bis die Neutralität erreicht ist. Sind nun hierzu z. B. 14,7 Ccm. verbraucht, so hat man je 10 Ccm. der Schwefelsäure mit 4,7 Ccm. Wasser zu versetzen, um die Normalschwefelsäure d. h. eine verdünnte Schwefelsäure von 49 grm. $SH_2O_4$ in Liter zu erhalten, von welcher 1 Ccm. gerade 1 Ccm. der Normalnatronlauge, welche 31 grm. $Na_2O$ im Liter enthält, entspricht. 1 Ccm. dieser Normalflüssigkeiten entspricht genau 0,017 grm. $NH_3$; sie entsprechen im Liter in Grammen, im Kubikcentimeter in Milligrammen den Mischungsgewichten der Säuren und Basen und es ist daher leicht damit zu rechnen. Die Anfertigung der Flüssigkeiten ist leicht und schnell auszuführen und wenn dieselben gut verschlossen aufbewahrt werden, bleiben sie lange Zeit unverändert.

dung von Säuren zerlegt würden. Da dies der Fall ist, so ist diese Methode unbrauchbar. Eine von Boussignault (Memoires de chimie agricole p. 285) angegebene Methode ist umständlich und nach meinen Versuchen nicht genau.

### Bestimmung des Chlorgehalts im Harne.

184. Zur genauen Bestimmung des Chlorgehaltes im Harne ist Veraschung nicht zu umgehen. Man misst 10 Ccm. Harn aus einer Bürette in eine Platinschale ab, fügt etwa 2 grm. reinen Salpeter hinzu, verdampft über freiem Feuer vorsichtig zur Trockne und erhitzt allmälig stärker, bis endlich die Masse weiss, kohlefrei erscheint. Nach dem Erkalten löst man in etwas Wasser, spült die Lösung in ein Becherglas, versetzt mit Salpetersäure tropfenweise bis zur sauren Reaction, neutralisirt die freie Säure durch Zusatz einer Messerspitze kohlensauren Kalks und titrirt nach Zusatz von etwas chromsaurem Kali mit der titrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd nach dem §. 169. ausführlich beschriebenen Verfahren.

Statt dieser ziemlich umständlichen Methode von Neubauer kann man, wenn es sich um Chlorbestimmung in frischem, nicht eiweisshaltigen Harn handelt und wenn es ferner nicht auf die grösste Genauigkeit ankommt, auch direct in 10 Ccm. des Harns nach Zusatz von etwas chromsaurem Kali den Chlor- oder Chlornatriumgehalt durch Titrirung mit jener Silberlösung bestimmen. Man erhält dabei stets ein etwas höheres Resultat als nach vorhergehender Veraschung des Harns, da auch einige Harnbestandtheile ausser dem Chlor durch salpetersaures Silber früher gefällt werden als Chromsäure, doch ist der Fehler nur dann erheblich, wenn die Concentration des Harns eine bedeutende ist und überstieg in keinem Versuche, welche Verf. anstellte und ausführen liess, 2 Ccm. Silberlösung oder 0,03 grm. ClNa für 10 Ccm. Harn. Die Bestimmung wird für fast alle Fälle genügend sein, wenn man bei Harnen von mittlerer Concentration 1 Ccm. Silberlösung von der verbrauchten Anzahl abzieht, ehe man die Berechnung anstellt.

Da 1 Ccm. der Silberlösung 10 Milligr. ClNa entspricht, so erhält man für 10 Ccm. untersuchten Harn den Gehalt an Chlornatrium im Ganzen für 100 Ccm., indem man die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung (nöthigenfalls nach Subtraction von 1 Ccm. derselben) mit 10 dividirt.

Ist z. B. die Bestimmung ohne Veraschung in 10 Ccm. Harn gemacht und 14 Ccm. Silberlösung verbraucht bis zum Erscheinen der röthlichen Färbung nach dem Umschütteln, so würden 100 Ccm. dieses Harns hiernach 10 . (14—1) . 0,01 grm. oder 13 . 0,1 = 1,3 grm. ClNa enthalten.

Hat der Harn schon einige Zeit gestanden und ist bereits in Fäulniss übergegangen oder enthält derselbe sehr viel Harnsäure, Eiweiss, Schleim, so ist das Veraschen nicht zu umgehen, da diese Körper theils Silber reduciren (Schwarzfärbung), theils fällen.

Die von Liebig angegebene, an sich sehr interessante Methode der Bestimmung des Chlors im Harne durch eine titrirte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd*), ist in den meisten Fällen noch viel ungenauer als die directe volumetrische Chlorbestimmung durch Silberlösung ohne vorhergehende Veraschung.

### Bestimmung der Phosphorsäure im Harne.

185. Der Phosphorsäuregehalt des Harnes kann ohne vorausgehende Veraschung mit hinreichender Genauigkeit durch Titriren mit essigsaurem Uranoxyd bestimmt werden. Zur Ausführung dieser Bestimmung misst man 50 Ccm. (von concentrirten Harnen genügt schon eine Quantität von 20 Ccm.) des Harns in ein Becherglas, fügt von der nach §. 171. angefertigten Essigsäuremischung 5 Ccm. (oder wenn nur 20 Ccm. genommen waren, 2 Ccm.) hinzu, erhitzt diese Mischung auf dem Wasserbade und lässt nun in kleinen Portionen die titrirte Uranlösung so lange einfliessen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit einem Tropfen Ferrocyankaliumlösung eine erkennbare bräunliche Färbung giebt. Die ganze Titrirung geschieht nach den Vorschriften, die in §. 171. ausführlich beschrieben sind.

Eine noch grössere Genauigkeit erhält die Bestimmung nach den Angaben Neubauer's, wenn man durch Chlorammonium, Ammoniak und etwas schwefelsaure Magnesia erst die Phosphorsäure ausfällt, einige Stunden stehen lässt, filtrirt, die Phosphate auf dem Filter sammelt, trocknet, mit dem Filter verascht, in wenig Salzsäure löst und nun mit Essigsäuremischung versetzt und in obiger Weise titrirt. Diese Bestimmung ist jedoch kaum weniger umständlich als die Veraschung des Harns und nachherige Bestimmung der Phosphorsäure in der Asche.

### Bestimmung des Gehaltes an Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Schwefelsäure im Harne.

186. Wenn auch die Bestimmung der anorganischen Stoffe im Harne genauer nach vorausgehender Veraschung zu erweisen ist, kann man doch meist mit hinreichender Genauigkeit auch ohne Veraschen ausser Chlor, Phosphorsäure, auch Kalk, Magnesia, Schwefelsäure in einem abgemessenen Volumen Harne nach denselben Methoden, welche

*) Liebig Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 85. S. 289. und Neubauer u. Vogel Anleitung etc. 5. Aufl. S. 139.

oben in den §§. 167. u. 173. beschrieben sind, fällen und bestimmen. Ist der Harn eiweisshaltig, so ist in allen Fällen vorherige Veraschung oder wenigstens Ausfällung des Albumin erforderlich. Die Letztere, ausgeführt durch Kochen von 100 Ccm. in einer Schale unter vorsichtigem Zusatz von einigen Tröpfchen Essigsäure (vergl. §. 136.), Filtriren und Auswaschen des Niederschlags mit Wasser, bis die Flüssigkeit wieder 100 Ccm. beträgt, ist bei der Bestimmung der Schwefelsäure wohl anwendbar, da aber das gefällte Albumin die Phosphate von Kalk und Magnesia in sich einschliesst, so ist in eiweisshaltigen Harnen das Veraschen nicht zu umgehen. Die verschiedenen zur Titrirung der Schwefelsäure, des Kalkes und der Magnesia vorgeschlagenen Methoden*) sind im Ganzen umständlicher und weniger genau, als die in §. 168. beschriebene Methode durch Wägung.

Zur Bestimmung des Gehaltes an Eisenoxyd verascht man 100 Ccm. bis 200 Ccm. des Harns (vergl. §. 162.), und bestimmt dann das Eisenoxyd nach den §. 173. und §. 174. beschriebenen Methoden.

### Nachweis von salpetersauren und salpetrigsauren Salzen im Harne.

187. Bence Jones**) fand, dass der Harn verschiedener Personen der folgenden Behandlung unterworfen Anzeige eines Gehaltes an Salpetersäure oder Untersalpetersäure gab: 4 bis 8 Unzen Harn wurden mit 1 Unze starker von salpetriger Säure freier Schwefelsäure gemischt der Destillation unterworfen und ⅔ der Flüssigkeit überdestillirt. Das Destillat wurde mit kohlensaurem Kali neutralisirt, auf ein kleines Volumen verdunstet und dann mit einer Mischung von Stärkekleister, Jodkaliumlösung und sehr verdünnter Salzsäure versetzt. Aus einer Blaufärbung der Flüssigkeit durch Jodstärke schloss er auf Vorhandensein von Salpetersäure oder salpetriger Säure im Harne. Er meint, dass besonders nach Eingeben von Ammoniaksalzen der Harn diese Säure enthalte. Da die Salpetersäure Jodwasserstoff nicht zerlegt, so kann also nur durch salpetrige Säure die obige Reaction bedingt sein, da aber Harnstoff in saurer Lösung durch salpetrige Säure zu Kohlensäure, Wasser und Stickstoff zerlegt wird, so ist nicht wohl einzusehen, wie salpetrige Säure aus dem Harne überdestilliren kann. Diese Methode ist daher zu verwerfen.

Schoenbein hat aber durch die folgende Methode erwiesen, dass der Harn, obwohl er stets reducirende Stoffe in reichlicher Quantität führt (Entfärbung von blauem Jodkleister) zugleich entweder salpetersaures oder salpetrigsaures Salz enthält. Er bediente sich zum Nachweis der salpetrigen Säure entweder eines dünnen Stärkekleisters, der mit etwas Jodkalium und sehr verdünnter Schwefelsäure versetzt war, oder einer mit Wasserstoffschwefel entfärbten Indigolösung, welche auf folgende Weise bereitet wurde. In Wasser durch Indigotinctur bis zur Undurchsichtigkeit tief gebläut und mit etwas Salzsäure versetzt tröpfelt man unter Umrühren die Lösung von Mehrfachschwefelkalium, bis das Gemisch vollständig ent-

*) Mohr Lehrb. der Titrirmethode 2. Aufl. S. 215.

**) Philos. Transact. 1851. S. 499.

bläut erscheint. Dasselbe filtrirt liefert eine vollkommen klare und farblose Flüssigkeit, welche jedoch bald anfängt sich zu trüben in Folge der eintretenden Zersetzung des Wasserstoffschwefels und hat man bei der Darstellung dieser Versuchsflüssigkeit nicht mehr Schwefelleberlösung angewendet, als genau zur vollständigen Entbläuung der Indigotinctur nöthig war, so hält auch die Bläuung der Flüssigkeit mit ihrer Trübung, welche von ausgeschiedenem Schwefel herrührt, gleichen Schritt.

Diese Versuchsflüssigkeit wird durch Ozon, die Superoxyde von Mangan, Blei u. s. w., die Uebermangan-, Chrom-, unterchlorige und salpetrige Säure und deren Salze ebenso durch Eisenoxyd und seine Lösungen in Säuren endlich auch durch Chlor, Jod, Brom, wenn sie nicht im Ueberschuss angewendet werden, gebläut.

Der Harn zeigt nun keinen Gehalt an salpetriger Säure gegen diese Reagentien, so lange er klar ist, giebt sie aber, sowie er sich durch saure Gährung nach einigen Tagen trübt; später bei der alkalischen Gährung verliert er den Gehalt an salpetriger Säure. SCHOENBEIN glaubt, dass der Harn salpetersaures Salz enthalte, welches bei dieser Gährung in salpetrigsaures umgewandelt werde.

Obwohl freie salpetrige Säure durch Harnstoff schnell zerstört wird, beeinträchtigt die Gegenwart von Harnstoff durchaus nicht die Bläuung eines angesäuerten Jodkaliumkleisters, wenn man einen Tropfen einer Lösung von salpetrigsaurem Kali hinzufügt.

Aufsuchung von Wasserstoffsuperoxyd im Harne.

Nach SCHOENBEIN's Untersuchungen sind die genauesten Reagentien für Wasserstoffsuperoxyd 1) die in Vorstehendem beschriebene durch Wasserstoffschwefel entfärbte Indigolösung in Verein mit Eisenvitriollösung und 2) verdünnte Indigotinctur gleichfalls zusammen wirkend mit Eisenvitriollösung. SCHOENBEIN sagt nun, dass wenn man in 200 grm. frischen Harn so viel Indigolösung tröpfele, dass das Gemisch eine deutlich grüne Färbung zeige und nun dasselbe in zwei gleiche Hälften theile, zu einer derselben 15—20 Tropfen verdünnte Eisenvitriollösung füge, diese letztere Harnportion bald heller grün oder bräunlich gelb erscheine, welche Farbenveränderung von theilweiser oder gänzlicher Zerstörung des Indigo herrühre, während die eisensalzfreie Hälfte ihre anfängliche grüne Farbe noch immer zeige. Lässt man ferner in 30—40 grm. frischen Harn 8—12 Tropfen durch Wasserstoffschwefel genau entfärbte Indigotinctur fallen, so wird das Gemisch anfangs sich nicht bläuen, dies aber beim Zufügen einiger Tropfen Eisenvitriollösung sofort thun.

Der Gehalt des frischen Harns an Wasserstoffsuperoxyd zeigt Schwankungen, deren Ursachen nicht bekannt sind. Beim Stehen verliert sich der Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd gänzlich, sobald die salpetrige Säure auftritt.

Ueber die Darstellung und den Nachweis der unterschwefligen Säure im Harne vergl. vorn §. 55. Einen durch essigsaures Blei fällbaren, in Ammoniak, Alkohol, Aether löslichen, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren auf 100° unter $SH_2$ bildung zerfallenden Körper fand E. SERTOLI*) im Harne von Hunden, Pferden, Menschen.

## Nachweis und Bestimmung des Harnstoffs im Harne.

188. Zum Nachweis des Harnstoffs wird eine Portion Harn auf dem Wasserbade zum dünnen Syrup verdunstet, mit Alkohol versetzt,

*) Gaz. med. italian.-lombard. Ser. VI. T. II. 1869.

filtrirt, das Filtrat wieder auf dem Wasserbade verdunstet und der syrupöse Rückstand nach vollständigem Erkalten tropfenweise mit concentrirter reiner Salpetersäure versetzt, so lange die Bildung eines Niederschlags zu beobachten ist. Ein geringer Ueberschuss von Salpetersäure ist nöthig. Im Uebrigen gelten die §. 97. angegebenen Vorschriften.

Zur Bestimmung des Harnstoffs im Harne ist in allen denjenigen Fällen, wo es sich nicht um die möglichste Genauigkeit handelt, die Titrirung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd jeder anderen Methode vorzuziehen. Unter den vielen anderen Methoden*) ist besonders die von Heintz und Ragsky ziemlich gleichzeitig angegebene fast die umständlichste, aber auch die genaueste (vergl. § 193).

## Titrirung des Harnstoffs mit salpetersaurem Quecksilberoxyd nach Liebig.

### Princip der Methode und Anfertigung der Titrirflüssigkeit.

189. Fügt man zu einer verdünnten Harnstofflösung eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, so entsteht, wenn kein Kochsalz zugegen ist, sofort ein weisser Niederschlag, welcher Harnstoff, Salpetersäure und Quecksilberoxyd enthält, fügt man die Quecksilberoxydlösung dann, so lange als sich noch Niederschlag bildet und selbst einen geringen Ueberschuss davon hinzu, so hat der Niederschlag constant die Zusammensetzung $2(CH_4N_2O), N_2O_5 + 4HgO$. Enthält die Harnstofflösung Chlornatrium, so bildet sich zunächst beim Hinzufügen von Quecksilberoxydlösung Quecksilberchlorid und salpetersaures Natron und da das Quecksilberchlorid den Harnstoff nicht fällt, entsteht in einer Lösung, die ausser Harnstoff auch Chlornatrium enthält, beim allmäligen Zufügen von salpetersaurem Quecksilberoxyd erst dann ein Niederschlag, wenn alles Chlor bereits an Quecksilber gebunden ist. Auf dieses Verhalten hat Liebig die Titrirung des Chlornatrium im Harne gegründet, indem er den entstehenden Niederschlag als Endreaction der Titrirung benutzte. Für die Titrirung des Harnstoffs bedingt aber die fast constante Gegenwart von Chlornatrium im Harne eine Ungenauigkeit, die entweder durch eine Schätzung corrigirt, oder durch eine der

*) Millon's Methode Compt. rend. T. 26. p. 119.
Bunsen's Methode Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 65. S. 375.
Davy's Methode Philos. Magaz. Bd. 7. S. 385.

Titrirung vorausgehende Ausfällung des Chlors durch Silberlösung vermieden wird. Da auch phosphorsaure Salze einen Niederschlag mit Quecksilberoxydsalzen geben, so ist der Harn von der Phosphorsäure vor der Harnstofftitrirung zu befreien. Einer Harnstofflösung, welcher salpetersaures Quecksilberoxyd in einer zur Ausfällung des gesammten Harnstoffs nicht zureichenden Menge zugesetzt ist, giebt mit kohlensaurem Natron im Ueberschuss versetzt einen weissen Niederschlag, ist dagegen der Harnstoff bereits ausgefällt durch die Quecksilberlösung und ein geringer Ueberschuss der letzteren zugesetzt, so giebt kohlensaures Natron mit der Mischung einen gelben Niederschlag. Dieses letztere Verhalten dient als Endreaction bei der Titrirung des Harnstoffs.

Zur Ausführung der Titrirung sind ausser einer Lösung von kohlensaurem Natron oder besser mit Wasser angerührtem Brei von doppelt kohlensaurem Natron*) folgende Flüssigkeiten anzufertigen:

1) Barytmischung. Man mischt 2 Volumen kalt gesättigtes Barytwasser mit 1 Volumen gleichfalls kalt gesättigter Lösung von salpetersaurem Baryt und bewahrt die Mischung in gut verschlossener Flasche auf.

2) Harnstofflösung. Man löst 2 grm. bei 100° längere Zeit getrockneten reinen Harnstoff in etwas Wasser, verdünnt die Lösung, bis sie 100 Ccm. beträgt.

3) Titrirte Quecksilberoxydlösung. Man verdünnt concentrirte Lösung von reinem salpetersauren Quecksilberoxyd (welche mit Chlornatrium keine Trübung geben darf) mit dem etwa 4fachen Volumen Wasser, schüttelt gut um und füllt damit eine Bürette.

Aus einer anderen Bürette oder mit der Pipette misst man 10 Ccm. der obigen Harnstofflösung in ein Becherglas ab, füllt ein Uhrglas kaum zur Hälfte mit Sodalösung, stellt dasselbe auf eine schwarze Unterlage und fügt nun cubiccentimeterweise so lange die Quecksilberoxydlösung zu der Harnstofflösung, bis eine Probe derselben nach Umrühren mit dem Glasstabe in die Sodalösung übertragen einen Niederschlag erzeugt, der in einigen Secunden gelblich erscheint. Man stumpft dann die Säure der Mischung im Becherglase durch Zufliessen der Sodalösung aus dem Uhrglase soweit ab, dass nur schwach saure Reaction bleibt und wiederholt nun die Prüfung eines Tropfens der Mischung in einer neuen in das Uhrglas eingegossenen Portion Sodalösung. Entsteht jetzt keine gelbe Färbung, so ist noch etwas Quecksilberlösung zuzufügen. Die Quecksilberlösung soll nun soweit verdünnt werden, dass 20 Ccm. der-

*) Rautenberg Ann. d. Chem. u. Pharm. 1865. Bd. 133. S. 55.

selben erforderlich sind, um in 10 Ccm. jener Harnstofflösung gerade die erste deutliche Gelbfärbung hervorzurufen. Hat man nun z. B. 6 Ccm. der Quecksilberlösung für 10 Ccm. der Harnstofflösung verbraucht, um die gelbe Endreaction zu erhalten, so würden zu je 6 Ccm. derselben 14 Ccm. Wasser hinzuzufügen sein, um eine Lösung von gewünschtem Titer zu erhalten, aber es ist zweckmässig, nicht gleich eine die ganze nach dieser Berechnung erforderliche Quantität Wasser zuzusetzen und die etwas zu concentrirte Lösung nochmals in obiger Weise mit 10 Ccm. Harnstofflösung zu prüfen, auch jetzt etwas weniger Wasser als die Berechnung erfordert hinzuzufügen, abermals mit 10 Ccm. Harnstofflösung zu prüfen u. s. w., bis man zur richtigen Verdünnung der Quecksilberlösung gekommen ist, so dass gerade 20 Ccm. derselben den Harnstoff in 10 Ccm. der Harnstofflösung fällen und die erste deutliche Gelbfärbung in der Sodalösung erscheinen lassen. Nähert man sich nicht sehr vorsichtig dem richtigen Verdünnungsgrade der Quecksilberlösung, so erhält man gewöhnlich gleich eine zu verdünnte Lösung.

Da nun 10 Ccm. der Harnstofflösung 0,2 grm. Harnstoff enthalten, so entspricht also 1 Ccm. von der Quecksilberlösung, wenn 20 Ccm. derselben zur Hervorrufung der Endreaction erforderlich sind, 10 Milligr. Harnstoff.

Zur Darstellung dieser Titrirflüssigkeit empfiehlt Dragendorff*) 96,855 grm. reines Quecksilberchlorid mit überschüssiger verdünnter Kali- oder Natronlauge zu fällen, den zuerst durch Decantiren, dann auf dem Filter völlig ausgewaschenen Niederschlag in der nöthigen Quantität verdünnter Salpetersäure zu lösen und etwa auf ein Liter zu verdünnen. Man titrirt diese Flüssigkeit, die grosse Haltbarkeit und keinen Niederschlag beim Verdünnen mit Wasser nach dem Abdampfen ergiebt, mit einer 2 procentigen Harnstofflösung und verfährt im Uebrigen wie es oben angegeben ist.

### Ausführung der Titrirung des Harnstoffs im Harne ohne Ausfällung des Chlors.

190. Hat man sich bereits überzeugt, dass der Harn kein Eiweiss enthält, so füllt man ein Probirgläschen zwei Mal mit dem Harne, giesst in ein Becherglas aus, füllt dasselbe Probirgläschen dann noch einmal mit der im vorigen Paragraphen beschriebenen Barytmischung, giesst dieselbe zu dem abgemessenen Harnvolumen, schüttelt um, filtrirt und prüft durch Zusatz eines Tropfens Barytmischung zu dem Filtrate, ob

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 2. S. 86.

dasselbe völlig frei von Phosphorsäure ist, also keinen Niederschlag mit der Barytmischung giebt. Entsteht noch ein Niederschlag, so mischt man am Besten eine neue Portion des Harns mit dem gleichen Volumen Barytmischung, filtrirt und prüft das Filtrat mit einem Tropfen der Barytmischung. Phosphorsäurereiche Harne, z. B. Hundeharn, müssen oft mit dem doppelten Volumen Barytmischung versetzt werden, um völlig von Phosphorsäure befreit zu werden.

Ist das Filtrat frei von Phosphorsäure, so misst man davon eine Quantität ab, welche 10 Ccm. Harn enthält. Waren also 2 Volumen Harn mit 1 Volumen Barytmischung versetzt, so misst man vom Filtrat 15 Ccm. ab; war der Harn mit dem gleichen Volumen Barytmischung versetzt, so benutzt man 20 Ccm. des Filtrats zur Titrirung u. s. w.

Ist der zu titrirende Harn eiweisshaltig, so erfordert er folgende Vorbereitung: In einer hinreichend geräumigen Schale erhitzt man 100 Ccm. des Harns zum Kochen und fügt vorsichtig sehr verdünnte Essigsäure tropfenweise hinzu, bis eine gute flockige Ausfällung des Eiweisses und Klarheit der Flüssigkeit über dem Niederschlage erreicht ist. Man erkennt, wenn man die Flamme weg rückt, leicht, ob die Gerinnung des Eiweisses eine vollkommene ist. Man filtrirt nun in einen Messcylinder, lässt völlig ablaufen vom Filter und wäscht Schale und Filter mit kleinen Portionen Wasser so lange nach, bis das Filtrat gerade 100 Ccm. beträgt, und verfährt mit der so erhaltenen Flüssigkeit, wie es oben für eiweissfreie Harne angegeben ist, indem man wohl darauf achtet, dass durch die Barytmischung die Reaction des Gemisches alkalisch wird, ist dies nicht der Fall, so fehlt es an Barytmischung.

Die eiweiss- und phosphorsäurefreie Mischung von Harn und Barytlösung titrirt man nun mit der salpetersauren Quecksilberlösung in derselben Weise, wie es bezüglich der Anfertigung der Quecksilberlösung im vorigen Paragraphen beschrieben ist. Man lässt zu der abgemessenen Portion des mit Barytmischung verdünnten Harns aus einer damit gefüllten Bürette die salpetersaure Quecksilberoxydlösung zunächst cubiccentimeterweise zufliessen, so lange man eine weitere Vermehrung des Niederschlags beobachtet (es ist sehr selten der Fall, dass man weniger als 4—5 Ccm. Quecksilberlösung für 10 Ccm. Harn verbraucht, um die gelbe Endreaction mit Soda zu erhalten, man kann daher diese Quantität sofort zusetzen ohne weitere Prüfung, wenn der Harn nicht augenscheinlich sehr verdünnt ist). Kann man eine weitere Vermehrung des Niederschlags nicht mehr unterscheiden, so bringt man einige Tropfen Sodalösung in ein Uhrglas, setzt dies auf schwarze Unterlage und prüft einen Tropfen, den man aus dem mit Quecksilberlösung versetzten Harn

mit dem Glasstabe herausnimmt und in die Sodalösung einfliessen lässt, ob er darin einen weissen oder gelben Niederschlag erzeugt, wartet einige Secunden, da die gelbe Farbe nicht sofort erscheint, fügt dann von Neuem $1/2$ bis 1 Ccm. Quecksilberlösung zu der Harnbarytmischung, rührt mit dem Glasstabe um und prüft einen Tropfen in der Sodalösung u. s. w. Kann man in der Sodalösung die weiteren Proben nicht mehr deutlich von den früheren unterscheiden, so schüttet man die Sodalösung mit den eingebrachten Proben in die zu titrirende Harnbarytmischung zurück, giesst einige Tropfen Sodalösung von Neuem in das Uhrglas und prüft nach weiterem Zusatz von Quecksilberlösung in der angegebenen Weise. Nimmt endlich der in die Sodalösung einfliessende Tropfen der Mischung nach einigen Secunden eine gelbliche Färbung an, so stumpft man mit Sodalösung die freie Säure in der untersuchten Flüssigkeit soweit ab, dass die Reaction schwach sauer bleibt und prüft nun abermals einen Tropfen davon in einigen Tropfen Sodalösung; tritt jetzt keine Gelbfärbung ein, so ist noch ein geringer weiterer Zusatz der Quecksilberlösung erforderlich, um diese Gelbfärbung der Probe erscheinen zu lassen. Hat man dies erreicht, so liest man die Anzahl der verbrauchten Cubiccentimeter Quecksilberlösung ab und berechnet daraus die Quantität Harnstoff, welche sich in der untersuchten Portion Harn befindet.

191. Eine Complication für die Titrirung tritt dadurch ein, dass die Endreaction zu früh eintritt, wenn die Flüssigkeit, welche untersucht wird, mehr als 2 pCt. Harnstoff enthält, dass sie dagegen zu lange ausbleibt, wenn diese Flüssigkeit weniger als 2 pCt. Harnstoff enthält. Ist sie zu concentrirt, so kann man sie durch Wasserzusatz zu einer 2 pCt. Harnstoff enthaltenden während des Titrirens umwandeln, enthält sie aber weniger, so kann nur in der Berechnung nach empirisch gewonnenem Resultate eine Correction versucht werden.

Enthält die Flüssigkeit mehr als 2 pCt. Harnstoff, so wird man von der Quecksilberlösung doppelt so viel Cubiccentimeter verbrauchen, als das Volumen der Harnbarytmischung beträgt, ohne dass die Endreaction eintritt. Ist man bei der Titrirung so weit gekommen, so fügt man von da ab auf je 2 Ccm. Quecksilberlösung, die man mehr verbraucht als das doppelte der zur Titrirung abgemessenen Harnbarytmischung, 1 Ccm. destillirtes Wasser zu und erhält so schliesslich immer eine 2 pCt. Harnstoff enthaltende Lösung mit der doppelten Quantität Quecksilberlösung gemischt. Waren z. B. 15 Ccm. Harnbarytmischung, enthaltend 10 Ccm. Harn, zur Titrirung abgemessen und nach Zusatz von 30 Ccm. Quecksilberlösung noch keine Endreaction

eingetreten, so fügt man 1 Ccm. Wasser hinzu und fährt in dieser Weise mit dem Wasserzusatz fort, wie es oben angegeben ist. Tritt man z. B. nach Zusatz von 42 Ccm. Quecksilberlösung die Endreaction ein, so sind allmälig auf die 12 Ccm. Quecksilberlösung, welche mehr als 30 verbraucht wurden, 6 Ccm. Wasser hinzugefügt und diese addirt zu 15 Ccm. geben 21 Ccm., also die Hälfte der zur Titrirung verbrauchten Quecksilberoxydlösung.

Tritt die Endreaction schon ein, ehe doppelt so viel Cubiccentimeter Quecksilberlösung verbraucht sind, so wird der durch zu späten Eintritt der Endreaction entstehende Fehler möglichst corrigirt, wenn man auf je 5 Ccm. Quecksilberlösung, welche man weniger verbraucht hat zur Hervorrufung der gelben Endreaction als das doppelte des zur Titrirung abgemessenen Harnbarytmischungsvolumen, je $^{1}/_{10}$ Ccm. von der Anzahl Cubiccentimeter der verbrauchten Quecksilberlösung abzieht, ehe man die weitere Berechnung macht. Waren z. B. 15 Ccm. Harnbarytmischung zur Titrirung abgemessen und die Endreaction schon nach Verbrauch von 10 Ccm. Quecksilberlösung eingetreten, so sind auf die 4 mal 5 Ccm., welche weniger als 30 Ccm. verbraucht sind, 0,4 Ccm. von jenen 10 Ccm. abzuziehen, ehe die weitere Berechnung zu machen ist. Wenn die Quecksilberlösung bei diesem Gehalte an Harnstoff ebenso richtig anzeigte, als in einer 2procentigen Harnstofflösung, so wäre die gelbe Endreaction schon nach Zusatz von 10—0,4 Ccm. oder 9,6 Ccm. erfolgt.

Eine weitere Correction erfordert das erlangte Resultat der Titrirung wegen des Gehaltes des Harns an Kochsalz. Nach Liebig's Erfahrungen wird der Fehler, welchen die Bildung von Quecksilberchlorid (vergl. vorigen Paragraphen) veranlasst, mit hinreichender Genauigkeit corrigirt, wenn man für 10 Ccm. Harn, welche der Titrirung unterworfen wurden, 1,5 bis 2,5 Ccm. von der verbrauchten Anzahl Cubiccentimeter Quecksilberlösung abzieht, als den durchschnittlichen Verbrauch dieser Flüssigkeit durch das Chlornatrium zur Quecksilberchloridbildung.

Hat man nun eine Quantität Harnbarytmischung, welche 10 Ccm. Harn entspricht, titrirt und die beiden angegebenen Correctionen ausgeführt, so giebt der Rest der verbrauchten Cubiccentimeter Quecksilberlösung multiplicirt mit 10 in Milligrammen den Gehalt dieser Quantität Harn an Harnstoff, oder der Rest der verbrauchten Cubikcentimeter Quecksilberlösung dividirt durch 10 giebt in Grammen den Procentgehalt des Harns an Harnstoff. Wenn z. B. 15 Ccm. Harnbarytmischung enthaltend 10 Ccm. Harn titrirt und 12,4 Ccm. Queck-

silberlösung verbraucht wurden, ehe die gelbe Endreaction eintrat, so sind 0,4 Ccm. davon abzuziehen wegen geringeren Harnstoffgehaltes und etwa 1,5 Ccm. wegen des Kochsalzes. Es bleiben also 10,5 Ccm. übrig und der Harn enthält also in 100 Ccm. 1,05 grm. Harnstoff.

Eine einmal begonnene Bestimmung des Harnstoffs im Harne durch diese Titrirung ist ohne Unterbrechung zu Ende zu führen, da sonst andere Verbindungen von salpetersaurem Harnstoff und Quecksilberoxyd entstehen, welche bewirken, dass die Endreaction zu früh erscheint.

Es ist ferner darauf zu achten, dass zersetzte Harne bei der Titrirung ein zu hohes Resultat ergeben wegen des Verbrauchs von Quecksilberlösung durch das Ammoniak, welches aus Harnstoff gebildet ist.

Man hat endlich sorgfältig darauf zu achten, dass die messingenen Quetschhähne an den Büretten nicht mit der Quecksilberlösung benetzt werden, da sie sich schnell amalgamiren und durchbrechen.

### Harnstoffbestimmung durch Titrirung nach Ausfällung des Chlor.

192. Die Ungenauigkeit, welche der Chlorgehalt des Harnes für die Harnstofftitrirung herbeiführt, kann ohne wesentliche Umstände dadurch vermieden werden, dass man den Chlorgehalt titrirt. Man verfährt dazu zweckmässig in folgender Weise:

10 Ccm. des zu untersuchenden Harns werden abgemessen, etwas chromsaures Kali hinzugefügt und nach den §. 184. gegebenen Vorschriften der Chlorgehalt bestimmt. Dann mischt man 2 Volumina Harn und 1 Volumen Barytmischung, filtrirt, prüft, ob alle Phosphorsäure entfernt ist, misst 15 Ccm. vom Filtrate ab und lässt dazu soviel Silberlösung fliessen, als zur Ausfällung des Chlor nach jener Titrirung sich als nöthig erwiesen hatte und titrirt nun nach dem vorigen Paragraphen den Harnstoff mit Quecksilberlösung, ohne vorher das Chlorsilber abzufiltriren. Die Correction für den Chlorgehalt des Harns wird bei dieser Methode vermieden, aber die andere Correction wird dabei desto wichtiger.

Wenn z. B. 10 Ccm. Harn 14 Ccm. Silberlösung zur Ausfällung des Chlor und 22 Ccm. Quecksilberlösung für den Harnstoff brauchte, so sind 15 Ccm. der Harnbarytmischung mit 14 Ccm. Silberlösung vor der Harnstofftitrirung versetzt. Hätte nun diese Flüssigkeit 2 pCt. Harnstoff enthalten, so würden 58 Ccm. Quecksilberlösung zur Hervorbringung der Endreaction nöthig sein, ist diese aber schon nach Zusatz von 22 Ccm. Quecksilberlösung eingetreten, so sind also 36 Ccm. Quecksilberlösung weniger verbraucht, als von einer 2procentigen Harnstofflösung. Da nun 0,1 Ccm. auf je 5 Ccm. der Quecksilberlösung,

welche weniger als das Doppelte der Harnstofflösung verbraucht sind, von der verbrauchten Anzahl Cubiccentimeter der Quecksilberlösung abgezogen werden sollen, so sind von obigen 22 Ccm. 0,7 Ccm. abzuziehen und der Harnstoffgehalt des Harnes beträgt nur 2,13 grm. in 100 Ccm. Harn.

Einen anderen Weg, schnelle genaue Harnstofftitrirung auszuführen, hat RAUTENBERG eingeschlagen*). Man misst nach seinem Verfahren zwei Portionen Harnbarytmischung, jede zu 15 Ccm. ab, die eine versetzt man nach Ansäuern mit einem Tropfen Salpetersäure mit der titrirten Quecksilberlösung aus einer Bürette vorsichtig so lange, bis ein bleibender Niederschlag entstanden ist. Dann titrirt man in der im §. 190. beschriebenen Weise aber unter Anwendung von doppeltkohlensaurem Natron (durch welches Sublimat nicht gefällt wird) statt Soda in der zweiten Portion den Harnstoff und erhält den Harnstoffgehalt, wenn man die für die erste Portion verbrauchte Anzahl Cubiccentimeter Quecksilberlösung von der bei der zweiten zur Ausfällung des Harnstoffs erforderten abzieht und in der angegebenen Weise die Anzahl der dann restirenden Cubiccentimeter mit 10 multiplicirt. Die erhaltene Zahl giebt dann das in der titrirten Harnportion enthaltene Gewicht Harnstoff in Milligrammen.

**Bestimmung des Harnstoffs durch Wägung nach Heintz und Ragsky.**

193. Man versetzt 20 Ccm. des Harns mit Platinchlorid, bis kein Niederschlag mehr ensteht und die Farbe der Flüssigkeit gelbroth geworden ist, lässt einige Stunden bedeckt stehen, sammelt das ausgeschiedene Kalium- und Ammoniumplatinchlorid auf einem kleinen gewogenen Filter, wäscht mit Spiritus gut aus, trocknet das Filter mit dem Niederschlage bei 100° und wägt.

Man misst dann ferner von dem Harne je nach seiner Concentration 2 bis 5 Ccm. möglichst genau in eine nicht zu kleine Porcellan- oder Platinschale ab, fügt etwa das gleiche Volumen reine Schwefelsäure hinzu und erhitzt nun bis 180° – 200° auf dem Sandbade, indem man die Schale bedeckt hält, so lange feinblasiges Aufschäumen stattfindet und bis schweflige Säure entweicht. Nach dem Erkalten giesst man die rückständige Flüssigkeit in das etwa drei- oder vierfache Volumen destillirtes Wasser, filtrirt, wenn sich Kohle abgeschieden hat, fügt Platinchlorid hinzu, so lange Niederschlag entsteht und bis die Flüssigkeit durch ihre Farbe deutlich zeigt, dass sie überschüssiges Platin-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 133. S. 55.

chlorid enthält, lässt 12 Stunden bedeckt stehen, sammelt den Niederschlag auf gewogenem Filter, wäscht mit Spiritus gut aus, trocknet Filter und Niederschlag bei 100° und wägt nach dem Erkalten über Schwefelsäure.

Berechnet man nun beide Platinniederschläge für 100 Ccm. Harn, zieht den ersten Niederschlag vom zweiten ab, so erhält man das Ammoniumplatinchlorid, welches der Harnstoff von 100 Ccm. Harn liefert, und diese Zahl multiplicirt mit 0,13423 giebt dann den Procentgehalt des Harnes an Harnstoff.

### Nachweis und Bestimmung der Harnsäure im Harne.

194. Zum Nachweis der im Harn gelösten Harnsäure genügt das in §. 107. Angegebene; nur sehr verdünnte Harne erfordern vor dem Zusatze der Salzsäure oder Essigsäure ein Abdampfen auf $^1/_4$ bis $^1/_{10}$ Volumen.

Zur Bestimmung der Harnsäure dienen 100 oder 200 Ccm. Harn (wenn der Harn sehr verdünnt ist auch bis 400 Ccm.). Man fügt zur abgemessenen Portion desselben etwa 5 Ccm. Salzsäure oder concentrirte Essigsäure und lässt nun 24 bis 48 Stunden bedeckt an kühlem Orte stehen, filtrirt dann durch ein kleines bei 110° getrocknetes und gewogenes Filter, sammelt mit der letzten Portion der aufzugiessenden Flüssigkeit den Niederschlag auf dem Filter, bringt mit einer Federfahne die letzten Krystalle auf dasselbe, wäscht mit destillirtem Wasser aus, so lange eine Probe der ablaufenden Flüssigkeit durch salpetersaures Silber getrübt wird, trocknet dann Filter und Niederschlag bei 110° im Luftbade und wägt nach Erkalten über Schwefelsäure im Exsiccator.

In vielen Fällen gelingt es, den grössten Theil der Flüssigkeit abzugiessen oder mit einem Heber abzuheben, so dass das Filtriren theilweise vermieden wird. Einen grossen Theil des durch die Harnsäure mitgerissenen Harnfarbstoffs u. s. w. kann man durch schliessliches Auswaschen der Harnsäure auf dem Filter mit Alkohol entfernen, da jedoch nach den Untersuchungen von Heintz*) dieser Harnfarbstoff einen Fehler corrigirt, der durch die Löslichkeit der Harnsäure in Wasser bewirkt wird, so ist es rathsamer, nicht mit Alkohol zu waschen. Nach den Untersuchungen von Zabelin**) wird der durch die Löslichkeit der Harnsäure in Wasser bedingte Fehler corrigirt, wenn man Filtrat und Waschwasser misst und

*) Mueller's Arch. f. Anat. u. Physiol. 1846. S. 383.
**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Supplem. Bd. II. S. 313.

auf je 100 Ccm. dieser Flüssigkeit 0,0045 grm. zu der gefundenen Harnsäurequantität addirt.

Da aber durch den Farbstoff im Niederschlage das Gewicht der Harnsäure bereits vergrössert ist, so wird man durch diese Correction zu viel erhalten und Heintz*) schlägt daher nach neuen Versuchen vor, auf folgende Weise die Bestimmung auszuführen: Es werden stets 200 Ccm. Harn zur Bestimmung der Harnsäure verwendet (48 Stunden nach Zusatz von 10 Ccm. Salzsäure stehen gelassen) der Niederschlag stets auf einem Filter von 1 bis 1 1/8 Zoll Halbmesser gesammelt, mit möglichst wenig Wasser ausgewaschen: die Menge des Waschwassers braucht 30 Ccm. nicht zu übersteigen. Sollte durch irgend einen Umstand die Waschwassermenge wesentlich vergrössert sein (man darf das Auswaschen nicht eher einstellen, als bis einige Tropfen des Waschwassers eine saure Silbersalpeterlösung nicht mehr trüben), so wird der gefundenen Harnsäuremenge pro Cubiccentimeter Waschwasser über 30 Ccm. desselben 0,045 Milligrm. zuzurechnen sein.

Man hat auch verschiedene Titrirmethoden der Harnsäure angegeben, z. B. mit übermangansaurem Kali, mit Jod u. s. w. Es bedarf keines weiteren Beweises mehr, dass diese Methoden ganz falsche Resultate geben müssen, da der Harn ausser der Harnsäure noch andere leicht oxydirbare Stoffe enthält.

### Nachweis und Bestimmung der Hippursäure und der Kynurensäure im Harne.

195. Zum Nachweis der Hippursäure im Harne dienten in allen Fällen die Darstellungsmethoden, welche im §. 114. beschrieben sind.

Zur quantitativen Bestimmung dieser Säure benutzten Henneberg, Stohmann und Rautenberg folgendes Verfahren**): 200 Ccm. Harn werden im Wasserbade auf 50 Ccm. eingedampft, mit 200 Ccm. Salzsäure versetzt, längere Zeit in der Kälte stehen gelassen, die ausgeschiedene Hippursäure dann auf ein gewogenes Filter gebracht, mit kleinen Mengen kalten Wassers gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft, ausgepresst, bei 100° getrocknet und gewogen. Da die Hippursäure in 600 Theilen kaltem Wasser löslich ist, wird noch das Volumen des Filtrats und Waschwassers sowie das durch Auspressen entfernte Wasser gemessen und auf je 6 Ccm. dieser Flüssigkeit 10 Milligr. zu dem direct gefundenen Gewichte der Hippursäure hinzugezählt. Diese

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Supplem. Bd. 130. S. 179.

**) Chem. Centralbl. 1863. No. 12.

Methode hat G. KUEHN*) noch dahin zu verbessern gesucht, dass er dem Harne erst auf je 200 Ccm. Harn 20 grm. Thierkohle hinzufügt, damit digerirt, filtrirt, vom Filtrat 200 Ccm. abmisst, diese auf 50 Ccm. verdampft und nun im Uebrigen so verfährt, wie es oben angegeben ist.

Diese Methoden eignen sich jedoch nur für Harn von Pflanzenfressern, nicht für Menschenharn. Im letzteren wird die Hippursäure in einer grösseren gemessenen Quantität wohl am Genauesten auf die Weise, wie es in §. 114. zur Darstellung derselben angegeben ist, isolirt, getrocknet und gewogen. Auf Genauigkeit kann freilich die Methode keinen Anspruch machen. Der Versuch von WREDEN**), die Hippursäure im Harne von Pflanzenfressern durch Titriren mit Eisenoxydlösung zu bestimmen, ist ohne brauchbares Resultat geblieben. Bezüglich der Trennung und Unterscheidung der Hippursäure von Bernsteinsäure vergl. SALKOWSKI Beiträge zur Chemie des Harns PFLUEGER's Arch. f. Physiol. Bd. III. S. 351. 1869.

Kynurensäure wird nach VOIT und RIEDERER***) im Hundeharne nach einer der Harnsäure entsprechenden Methode bestimmt. 100 Ccm. Harn werden mit 4 Ccm. concentrirter Salzsäure versetzt, der nach einigen Minuten beginnende Niederschlag wird nach 48 Stunden Stehen der Mischung auf gewogenem, bei 100° getrocknetem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen; Filter und Niederschlag bei 100° getrocknet und gewogen. Die Kynurensäure kann in diesem Niederschlage besonders mit Schwefel (Zersetzung der unterschwefligen Säure) verunreinigt sein.

## Nachweis und Bestimmung des Kreatin, Kreatinin und Xanthin im Harne.

196. Um im Harne den Kreatiningehalt zu bestimmen, hat NEUBAUER†) folgende Methode empfohlen: 300 Ccm. Harn werden mit Kalkmilch alkalisch gemacht und dann so lange Chlorcalciumlösung zugesetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, nach 1—2stündigem Stehen filtrirt, Filtrat und Waschwasser schnell im Wasserbade fast zur Trockne verdunstet und noch warm mit 30 bis 40 Ccm. Weingeist von 95 pCt. vermischt. Das Gemisch bringt man dann in ein Becherglas, spült die Schale mit kleinen Mengen Weingeist nach und lässt zur völligen Ab-

*) Chem. Centralbl. 1863. S. 289.

**) Ebendaselbst 1859. S. 552.

***) Zeitschr. f. Biologie 1867. S. 315.

†) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 119. S. 27.

scheidung alles Fällbaren 4 bis 5 Stunden an einem kühlen Orte stehen. Die Flüssigkeit filtrirt man darauf durch ein möglichst kleines Filter, bringt endlich auch den Niederschlag darauf und wäscht, nachdem erstere völlig abgelaufen ist, mit kleinen Mengen Weingeist nach. Ist das gesammte Filtrat viel über 50 Ccm. geworden, so lässt man es am Besten auf heisser Eisenplatte bis auf 40—50 Ccm. verdunsten. Nach vollständigem Erkalten setzt man jetzt ½ Ccm. einer alkoholischen, absolut säurefreien Lösung von Chlorzink (spec. Gew. 1,2) hinzu, rührt längere Zeit gut um, wodurch die Ausscheidung des Niederschlags sehr beschleunigt wird und lässt dann 3—4 Tage mit einer Glasplatte bedeckt im Keller stehen. Nach Ablauf dieser Zeit bringt man die abgeschiedenen Krystalle auf ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter und benutzt zum Ausspülen immer wieder das erst erhaltene Filtrat. Ist dann alles Chlorzink-Kreatin auf das Filter gebracht, so wäscht man, sobald die Mutterlauge völlig abgelaufen ist, solange mit kleinen Mengen Weingeist aus, bis dieser farblos abläuft und nicht mehr auf Chlor reagirt. Das Filter mit dem Kreatininchlorzink wird dann bei 100° getrocknet und gewogen.

Zum Nachweis des Kreatinin im Harne bedient man sich am Besten derselben Methode, welche soeben für die quantitative Bestimmung empfohlen ist, vergl. ausserdem §. 112.

Im nornalen Zustande scheidet ein Mensch nach NEUBAUER täglich 0,6 bis 1,3 grm. Kreatinin im Harne aus.

Eine interessante Methode Xanthin, Kreatinin und Harnstoff aus ein und derselben Harnmenge zu gewinnen, hat NEUBAUER*) angegeben: Im frischen Harne wird Schwefelsäure und Phosphorsäure durch Barytwasser und salpetersaurem Baryt ausgefällt, der klar abgegossene Urin in grossen Porcellanschalen eingedunstet. Die syrupdicke von auskrystallisirenden Salzen abgegossene Mutterlauge von etwa 50 Liter Urin verdünnt man dann auf 4 bis 5 Liter, versetzt mit etwa 1 Pfund Ammoniak und fällt mit salpetersaurem Silber. Nach dem Absetzen des Niederschlags wird die überstehende Flüssigkeit mit einem Heber abgezogen, die Silberverbindung auf einem Filter gesammelt und so lange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr auf Chlor reagirt. Der Niederschlag wird mit dem Filter solange auf Filtrirpapier gelegt, bis man ihn mit Leichtigkeit vom Filter abnehmen kann; man löst ihn dann kochend in möglichst wenig Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. und erhitzt bis die Flüssigkeit hellgelb geworden ist, filtrirt

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1867. S. 233.

etwa ausgeschiedene Flocken von Chlorsilber ab, und lässt das Filtrat 8 bis 12 Tage zur völligen Abscheidung von salpetersaurem Xanthin-Silberoxyd stehen. Letzteres wird dann auf einem Filter gesammelt, gewaschen, mit ammoniakalischer Silberlösung digerirt, die gelbgefärbte Silberverbindung in Wasser zertheilt, nach Zusatz von etwas Salzsäure zum Kochen erhitzt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff filtrirt. Durch gut ausgezogene Thierkohle wird die Flüssigkeit entfärbt, dann eingedampft. Aus der concentrirten Flüssigkeit scheidet sich salzsaures Xanthin in harten Krystallen ab. Durch Auflösen in Ammoniak, Abdampfen und Auswaschen des Salmiak mit kaltem Wasser erhält man das Xanthin rein.

Aus der durch Ammoniak und salpetersaures Silber von Xanthin befreiten Mutterlauge wird das Ammoniak durch Abdampfen entfernt und das überschüssige Silber abgeschieden, dann filtrirt. Man verdunstet zum Syrup, mischt denselben mit dem etwa gleichen Volumen Alkohol, lässt 24 Stunden stehen, giesst von auskrystallisirten Salzen ab, mischt mit einer concentrirten, neutralen, alkoholischen Lösung von Chlorzink, nach kurzer Zeit scheidet sich nur schwach gelbgefärbtes Chlorzinkkreatinin ab.

Die von diesem Niederschlage abgegossene Flüssigkeit mischt man mit dem gleichen Volumen reiner Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., lässt 24 Stunden in der Kälte stehen, bringt den salpetersauren Harnstoff auf poröse Ziegelsteine, lässt ihn hier trocknen, behandelt ihn in heissem Wasser gelöst mit reiner ausgezogener Thierkohle, filtrirt, und kann dann den sich beim Verdunsten abscheidenden salpetersauren Harnstoff durch kleine Mengen von übermangansaurem Kali in seine wässrige Lösung eingetragen völlig entfärben.

Bezüglich des Nachweises von oxalursaurem Ammoniak im Harne vergl. vorn §. 109.

### Bestimmung des Stickstoffgehalts im Harne nach Seegen*).

197. Obwohl es nicht im Plane dieser Schrift liegt, elementaranalytische Methoden zu schildern, mag doch ihrer häufigen Anwendbarkeit wegen diese Seegen'sche Methode, die im Wesentlichen sich auf frühere Methoden von Will und Varrentrapp und Voit stützt, hier als Bauschbestimmung des Stickstoffs im Harne Platz finden.

Ein starker Glaskolben von etwa 100 Ccm. Inhalt mit 10 bis 12 Cm. langem Halse dient zur Aufnahme des mit Natronkalk zu erhitzenden

*) Zeitschr. für analyt. Chem. 1864. S. 155.

Harns. Dieser Kolben ist verschlossen mit einem doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen, in dessen eine Bohrung eine rechtwinklich gebogene Glasröhre eingesetzt ist, deren äusseres Ende durch ein Kautschukrohr mit dem WILL-VARRENTRAPP'schen Apparate in Verbindung gesetzt ist. Durch die zweite Bohrung ist eine etwa 2 mm. weite, oben ausgezogene und zugeschmolzene Glasröhre eingefügt, so dass ihr unteres offenes Ende im Bauche des Kolbens sich befindet.

Der Kolben wird in eine kleine Sandcapelle von Kupfer gestellt, eine Blechhülse umgiebt dann noch den Kolbenhals bis hinauf zum Stopfen.

Zur Ausführung einer Bestimmung werden 5 Ccm. Harn genau abgemessen in den Kolben gebracht, grosser Ueberschuss des vorher geglühten und wieder erkalteten Natronkalk darauf gebracht, der Stopfen aufgesetzt, und das doppelt rechtwinklig gebogene Rohr mit dem WILL-VARRENTRAPP'schen Apparate, in welchen man 20 Ccm. der titrirten Normalschwefelsäure (vergl. 183. Anm.) hatte einfliessen lassen, verbunden. Den in die Sandcapelle eingesetzten Kolben umgiebt man mit Sand bis zum Rand der Kapelle, so dass die Blechhülse im Sande steht, und erhitzt nun durch einen BUNSEN'schen Brenner die Capelle, solange noch Gasentwickelung bemerkbar ist. Dann kneipt man die ausgezogene Spitze des zugeschmolzenen Glasröhrchen am Kolben ab und saugt durch ein mit einem Kautschukrohr am freien Ende des WILL-VARRENTRAPP-schen Apparates angefügtes Glasrohr langsam einige Zeit atmosphärische Luft durch beide Apparate, um die letzten Spuren Ammoniak aus dem Kolben in die Schwefelsäure zu bringen. Dann giesst man die Schwefelsäure in einen Kolben aus, spült mit Wasser nach und titrirt nun mit der Normalnatronlauge (vergl. §. 183. Anm.), wie viel freie Schwefelsäure noch vorhanden ist. 1 Ccm. bei dem Versuch durch Ammoniak gesättigter Schwefelsäure entspricht dann 0,014 grm. N.

## Nachweis und Bestimmung des Albumin im Harne.

198. Die in §. 135. beschriebenen Reactionen sind ohne Weiteres zur Untersuchung auf Albuminstoffe im Harne, der nöthigenfalls vorher filtrirt werden muss, anwendbar; auch die Unterscheidung der einzelnen Albuminstoffe von einander kann ohne andere Vorbereitungen direct nach den in den Paragraphen 138. bis 150. gegebenen Reactionen ausgeführt werden.

Die einfachste und beste Probe auf Albuminstoffe im Harne bleibt immer die folgende: Eine Portion Harn wird im Probirglase zum Kochen erhitzt; entsteht Niederschlag oder Trübung, so können sie von Eiweiss

oder phosphorsaurem Kalke (kohlensaurem Kalke bei Pflanzenfressern) herrühren; löst sich der Niederschlag nicht auf Zusatz von Salpetersäure oder entsteht ein Niederschlag erst nach Zusatz dieser Säure, so enthält der Harn Albumin. Es ist vielfach versucht, die Quantität des Albumin im Harne nach der Höhe des flockigen Niederschlags zu schätzen, der nach der Coagulation eines bestimmten Volumen des eiweisshaltigen Harns im Probirglase sich nach bestimmter Zeit abgesetzt hat; diese Schätzung ist aber eine so trügerische, dass sie kaum einen Anhaltspunkt gewähren kann.

Zur quantitativen Bestimmung des Albumin sind ausser den Methoden der Wägung des durch Coagulation ausgeschiedenen Albumin noch eine Titrirungsmethode empfohlen. Die von BOEDEKER*) angegebene Titrirung beruht darauf, dass Albumin in essigsaurer Lösung durch Ferrocyankalium vollkommen gefällt wird. Diese Methode ist ziemlich umständlich und giebt Resultate, die oft sehr erheblich von denen abweichen, welche durch Wägung des durch Coagulation ausgefällten Albumin aus demselben Harne gewonnen werden. A. VOGEL**) hat ein seiner Methode zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch (siehe unten) nachgebildetes Verfahren auch zur Bestimmung des Albumingehaltes im Harne empfohlen. Man säuert den Harn sehr schwach mit Essigsäure an, verdünnt gemessene Portionen, 4 oder 6 Ccm. u. s. w. mit Wasser auf 100 Ccm., erhitzt zum Sieden, kühlt rasch ab, und untersucht, ob der Lichtkegel einer Stearinkerze durch eine 5,5 Cm. dicke Schicht der Mischung noch sichtbar ist. Man wiederholt den Versuch bei verschiedenen Verdünnungen, bis man die Concentration der Mischung gefunden hat, bei welcher das Flammenbild gerade verschwindet. Nach DRAGENDORF enthält dann die Flüssigkeit in 100 Ccm. 0,023553 grm. Albumin; hieraus ist dann der Gehalt des Harns an Albumin leicht zu berechnen.

Ist der Harn nicht zu dunkel gefärbt und hinreichend klar, so ist die Untersuchung des Albumingehaltes mittelst des Polarisationsapparates nicht allein schnell ausführbar, sondern auch bis auf 0,2 pCt. Fehlergrenze genau. Je dunkler gefärbt und je trüber der Harn ist, desto ungenauer ist die Bestimmung und oft ist sie ganz unmöglich. Trübungen, die durch Filtriren nicht zu entfernen sind, können oft durch einen Tropfen Essigsäure oder einige Tropfen kohlensaures Natron oder Kalkmilch ohne Nachtheil für die spec. Drehung des

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 111. S. 195.

**) Arch. f. Klin. Med. III. 143. und Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 7. S. 152.

Albumin gefällt werden, man erhält dann durch Filtration einen leicht und genau im Saccharimeter zu untersuchenden Harn, in einigen Fällen gelingt aber auch dies nicht.

Zur Bestimmung des Albumingehaltes mit dem Polarisationsapparate verfährt man nach den §. 21. und §. 22. gegebenen Vorschriften. Man füllt, wenn die Flüssigkeit klar genug erscheint, eine 200 mm. lange Röhre mit derselben, sieht durch die gefüllte Röhre der Länge nach gegen das Licht, um zu erkennen, ob die Flüssigkeit hell genug erscheint; ist dies nicht der Fall, so füllt man eine nur 100 mm. lange Röhre, macht mit dieser dieselbe Probe und ist die Flüssigkeit in der Röhre klar durchsichtig, so legt man die Röhre in den Apparat ein, nachdem man sich von dem richtigen Stande des 0-Punktes am Instrumente überzeugt hat, macht die Farbe der beiden Seiten des Gesichtsfeldes gleich und liest an Scala und Nonius den Gehalt an Albumin in Grammen für 100 Ccm. Harn ab, wenn die Röhre 100 mm. lang ist. War die Röhre 200 mm. lang, so ist die Angabe der Scala noch durch 2 zu dividiren, um den Procentgehalt des Harns zu erhalten.

In allen Fällen, wo der Polarisationsapparat von Ventzke nicht zu Gebote steht oder wegen dunkler Farbe des Harns u. s. w. nicht anwendbar erscheint, ist eine der im Folgenden beschriebenen Wägungsmethoden zur Bestimmung des Albumingehalts zu empfehlen.

## Bestimmung des Albumin im Harne durch Wägung.

### 1) Methode von Scherer.

199. Man misst vom filtrirten Harne 30 oder 50 oder 100 Ccm. in eine hinreichend geräumige Porcellanschale ab, erhitzt unter gutem Umrühren über einer kleinen Flamme (nicht auf dem Wasserbade) zum Kochen, fügt, falls keine gute flockige Gerinnung des Albumin erfolgt, vorsichtig einige Tropfen sehr verdünnter Essigsäure hinzu, erhitzt wieder zum Sieden und prüft abermals, ob die Flüssigkeit über dem Coagulum klar erscheint. Ist dies erreicht, so filtrirt man noch heiss durch ein kleines bei 120° getrocknetes und gewogenes Filter, sammelt auf demselben das ganze Coagulum, wäscht gleich nach dem Ablaufen der Flüssigkeit mit warmem Wasser, zuletzt mit etwas Alkohol sorgfältig aus, trocknet dann Filter und Coagulum im Luftbade bei 120° längere Zeit und wägt nach Erkalten über Schwefelsäure, trocknet nochmals einige Zeit und wägt wieder. Zeigt sich noch Gewichtsabnahme, so ist solange zu trocknen, bis die Wägungen übereinstimmen. Man verbrennt dann das trockene gewogene Filter mit dem Albumin, wägt die Asche

und zieht ihr Gewicht nach Abzug der Filterasche vom Gewichte des Albumin ab.

Bei dieser Bestimmung wird stets etwas zu wenig gefunden, da auch beim vorsichtigsten Ansäuren mit Essigsäure etwas Albumin gelöst bleibt. Ist der Harn sehr reich an Albumin, so verdünnt man ihn vor dem Kochen mit seinem doppelten Volumen oder noch mehr Wasser.

### 2. Berzelius's Methode.

200. Am Genauesten wird das Gewicht des Albumin im Harne ermittelt, indem man 30 oder 50 Ccm. filtrirten und mit Essigsäure angesäuerten Harn in einer kleinen Schale im Wasserbade zur möglichsten Trockne verdunstet, den Rückstand mit heissem Wasser und dann noch mit Alkohol gut auszieht, durch gewogenes Filter filtrirt, auf diesem den Rückstand sammelt, gut trocknet und wägt. Blieb in der Schale etwas Albumin zurück, so wird auch diese getrocknet mit diesem Reste und nach Erkalten über Schwefelsäure gewogen. Man legt dann das Filter mit dem Coagulum in die Schale, erhitzt allmälig zum Glühen und zum völligen Veraschen des Albumin und Filter, lässt über Schwefelsäure erkalten und wägt Schale und Asche. Die Berechnung des Procentgehaltes an Albumin ergiebt sich dann für den Harn aus den so gewonnenen Daten so einfach, dass sie nicht weiter auseinandergesetzt zu werden braucht.

Der Gehalt des Harns an Albumin beläuft sich meist nicht höher als 1 grm., selten steigt er bis zu 4 grm. für 100 Ccm.

Ein neues Verfahren, Albumin durch eine Mischung von Phenol, Essigsäure und Alkohol sowie durch Salpetersäure zu fällen, auf gewogenem Filter zu sammeln u. s. w. und zu wägen hat C. Méhu beschrieben. Arch. général de med. mars 1869.

## Untersuchung des Harns auf Traubenzucker und Bestimmung der Quantität desselben durch Circumpolarisation.

201. Der Harn wird nach den Methoden, welche in den §§. 89. u. 90. angegeben sind, ohne weitere Vorbereitungen auf Zucker untersucht, falls derselbe frei von Albuminstoffen ist; sind diese darin enthalten, so sind sie zunächst durch Kochen unter Zusatz von einigen Tröpfchen Essigsäure und Lösung von Glaubersalz (vergl. §. 136.) auszufällen, zu filtriren und das Filtrat zu prüfen. Da beim Stehen des Harns der Zucker allmälig durch Gährung zerlegt wird, ist die Untersuchung stets mit dem frischen Harne anzustellen.

Die Angabe von CAILLIAU, dass man mit Chloroform Zucker im Harne nachweisen könne, beruht auf Täuschungen.

Die quantitative Bestimmung des Traubenzuckers im Harne geschieht durch Circumpolarisationsmessung, Titrirung, oder Wägung der bei der Gährung mit Hefe gebildeten Kohlensäure.

Der Gehalt eines normalen oder wenigstens nicht diabetischen Harns an Zucker ist bei jeder Diät so gering, dass eine directe Bestimmung desselben mittelst des Polarisationsapparates unmöglich ist. Man könnte eine grosse Quantität Harn mit Bleizuckerlösung fällen, filtriren, das Filtrat mit Bleiessig und etwas Ammoniak fällen, den Niederschlag in Alkohol zertheilt mit Schwefelwasserstoff zerlegen, filtriren, das Filtrat mit Thierkohle entfärben und bei mässiger Temperatur auf ein kleines Volumen abgedampft im Polarisationsapparate untersuchen. Hat man das ursprüngliche Harnvolumen, ebenso das Volumen des eingedampften Alkoholextractes bestimmt, so sind mit der bestimmten Circumpolarisation und Länge des Beobachtungsrohrs alle Momente zur Berechnung gegeben. Sind z. B. $1\frac{1}{2}$ Liter Harn in dieser Weise gefällt u. s. w. und endlich 21 Ccm. Alkoholextract nach dem Eindampfen erhalten und geben diese + 0,3 Scalentheile Drehung im VENTZKE'schen Apparate bei 0,2 m. Länge der untersuchten Flüssigkeitsschicht, so würden bei 0,1 m. Länge der Schicht + 0,15 Drehung gefunden sein und die 21 Ccm. Alkoholextract enthalten $^{21}/_{100} . 0{,}15$ grm. oder 0,0315 grm. Traubenzucker. Da nun dies der ganze Gehalt der $1\frac{1}{2}$ Liter Harn im Traubenzucker repräsentirt, so enthält also 1 Liter Harn 0,021 grm. Zucker. In der gleichen Weise kann der Harn von Schwangern u. s. w. untersucht werden.

Diabetischer Harn kann meist ohne alle Vorbereitung im Polarisationsapparate mit hinreichender Genauigkeit untersucht werden, wenn er nur völlig klar filtrirt ist. Durch Entfärbung mittelst Thierkohle erreicht man grössere Genauigkeit, doch stört die Farbe des Harns nicht bedeutend bei der Untersuchung mit dem VENTZKE'schen Apparate, während der MITSCHERLICH'sche Apparat (vergl. §. 19.) viel genaueres Resultat giebt, wenn die Flüssigkeit völlig farblos ist. Da die spec. Drehung des Traubenzuckers + 54° ist, so ist die Berechnung des Zuckergehalts im diabetischen Harne nach der Untersuchung mit diesem Apparate schnell auszuführen nach der Formel $x = \frac{100 . \alpha}{54}$, in welcher $x$ den gesuchten Gehalt in Grammen für 100 Ccm. Harn und $\alpha$ die beobachtete Drehung für gelbes Licht bei 0,1 m. Länge der untersuchten Flüssigkeitsschicht im Beobachtungsrohre bedeutet (vergl. §. 20.).

Im VENTZKE'schen Apparate geben Scala und Nonius ohne Weiteres den Gehalt des Harns an Zucker in Gramme für 100 Ccm. an, wenn die Länge der Flüssigkeitsschicht 0,1 m. beträgt. Im Uebrigen enthalten für diese Circumpolarisationsbestimmungen die §§. 22. und 21. die nöthigen Anleitungen.

Complicationen für diese Bestimmungen bietet der Gehalt des Harns, dessen Zuckerprocente zu ermitteln sind, an Albumin und Gallensäuren. Ist ein diabetischer Harn zu untersuchen, so ist es nicht nöthig, auf etwa zugleich enthaltene Gallensäure Rücksicht zu nehmen, da es nicht vorkommt, dass der Gehalt des Harns an diesen Stoffen gross genug wird, um eine bemerkbare Drehung bei 0,2 m. Länge des Beobachtungsrohrs zu bewirken. Hat man dagegen nach der obigen Angabe mit Bleiessig und Ammoniak gefällt u. s. w. und untersucht schliesslich den eingeengten Alkoholauszug im Polarisationsapparate, so kann sehr wohl eine erhebliche Rechtsdrehung, die durch Gallensäure bewirkt wird, beobachtet werden. Ist diese Drehung allein durch Zucker bewirkt, so verschwindet sie vollständig nach Zusatz von Hefe zur eingedampften (zur Entfernung des Alkohols) und mit etwas Wasser gemischten Flüssigkeit, wenn die Hefe bei gewöhnlicher Temperatur zwei Tage auf die Flüssigkeit einwirkt. Man filtrirt darauf die Flüssigkeit, wäscht mit etwas Alkohol nach, verdunstet auf kleines Volumen, misst dasselbe, und bestimmt die Circumpolarisation. Ist eine Rechtsdrehung noch vorhanden, so kann diese nur von Gallensäure herrühren.

Enthält der Harn neben Zucker auch Albumin, so ist dies durch Kochen von 100 Ccm. Harn unter Zusatz von ein Wenig Essigsäure zu coaguliren und man verfährt zu diesem Zwecke in allen Stücken mit dem Harne, wie es bezüglich der Harnstoffbestimmung §. 190. angegeben ist, gleichgültig, ob man den Harn dann direct oder nach Fällung mit Bleiessig u. s. w. auf Zucker untersuchen will.

### Bestimmung des Traubenzuckers im Harne durch Titrirung mit Fehling'scher Kupferoxydlösung.

202. Anfertigung der Titrirflüssigkeit: Man löst 34,65 grm. reinen krystallisirten Kupfervitriol in etwa 160 Ccm. Wasser auf, löst ferner 173 grm. krystallisirtes, völlig reines weinsaures Kali-Natron in 600—700 grm. Natronlauge von 1,12 spec. Gewicht, mischt dann beide Flüssigkeiten gut und verdünnt das Gemisch, bis es gerade 1 Liter beträgt. Die Flüssigkeit zerlegt sich leicht beim Aufbewahren, erhält sich am Besten bei kühler gleichbleibender Temperatur im Dunkeln und in völlig gefüllten und gut verschlossenen Flaschen.

Um im diabetischen Harne mit dieser Flüssigkeit den Zuckergehalt zu bestimmen, prüft man zunächst eine kleine Portion der Kupferlösung im Probirglase, ob sie nach Kochen und nachherigem Stehen, etwa nach einer Stunde, einen Niederschlag von Kupferoxydul zeigt. Ist dies nicht der Fall, so ist sie zur Titrirung geeignet. Man misst von derselben mit Pipette oder Bürette 20 Ccm. ab, lässt sie in einen Kolben fliessen und verdünnt sie mit dem 4fachen Volumen Wasser. Ferner lässt man von dem Harne, dessen Zuckergehalt bestimmt werden soll, 10 Ccm. in einen Messcylinder fliessen, verdünnt durch Wasserzusatz auf 100 Ccm. (ist der Harn nur in geringem Grade zuckerhaltig, so verdünnt man wenig oder gar nicht,) mischt gut und füllt mit der Mischung eine Bürette. Man erhitzt nun durch eine kleine Flamme die verdünnte Kupferlösung zum beginnenden Kochen, versetzt zunächst mit 2 Ccm. von dem verdünnten Harn, lässt ein Paar Secunden kochen und beobachtet, ob die Flüssigkeit noch blau bleibt, fügt, wenn dies der Fall ist, 1 Ccm. des verdünnten Harns hinzu, kocht, fügt wieder 1 Ccm. Harn hinzu u. s. w. bis die Flüssigkeit über dem entstandenen rothen Niederschlage von Kupferoxydul farblos geworden ist. Man liest dann ab, wie viel von dem verdünnten Harne verbraucht ist, um das ganze Kupferoxyd der abgemessenen Lösung zu reduciren und berechnet daraus den Procentgehalt des unverdünnten Harns an Zucker.

Von der obigen von Fehling angegebenen Kupferoxydlösung erfordert 1 Ccm. gerade 5 Milligr. Traubenzucker zur Reduction des Kupferoxyds, 20 Ccm. derselben entsprechen sonach 0,1 grm. Zucker; die zur völligen Entfärbung der 20 Ccm. Kupferlösung erforderliche Quantität Harn enthält also 0,1 grm. Zucker. War nun z. B. zu den 20 Ccm. Lösung 15,5 Ccm. des verdünnten Harns erforderlich zur völligen Entfärbung und war der Harn auf $^1/_{10}$ verdünnt, so enthalten 1,55 Ccm. Harn 0,1 grm. und 100 Ccm. Harn also $\frac{100 \,.\, 0,1}{1,55}$ oder 6,45 grm. Zucker.

Zur Controle untersucht man eine Portion der durch den Harn entfärbten vom Kupferoxydul abfiltrirten Flüssigkeit mit einigen Tropfen der Fehling'schen Lösung, ob beim Kochen ein rother Niederschlag entsteht; eine zweite filtrirte Portion der entfärbten Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert und mit Ferrocyankalium versetzt. Entsteht bei der ersteren Probe ein rother Niederschlag, so war bereits zuviel Harn bei der Titrirung zugesetzt, ergiebt dagegen die zweite Probe einen braunen Niederschlag, so war noch etwas Kupferoxyd in Lösung geblieben und also zu wenig verdünnter Harn zugesetzt. Haben diese Proben das eine

oder andere Resultat ergeben, so wiederholt man die Titrirung, deren Ende sich jetzt genauer bestimmen lässt, nachdem die Grenzen des Zuwenig oder Zuviel bereits bekannt sind.

Steht die entfärbte Flüssigkeit mit dem Kupferoxydulniederschlag einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, so wird ein Theil des Kupferoxyduls wieder gelöst unter Oxydation und Wiederblaufärbung der Flüssigkeit; eine begonnene Titrirung ist daher ohne Unterbrechung zu Ende zu führen und eine nachherige Wiederkehr der blauen Farbe beim Stehen an der Luft nicht zu beachten.

Enthält ein Harn nur sehr geringe Spuren von Zucker, so behandelt man ihn mit Bleizuckerlösung, Bleiessig und Ammoniak u. s. w., wie es im vorigen Paragraphen angegeben ist.

Nachdem der Bleiniederschlag in Alkohol zertheilt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas zerlegt und das Schwefelblei abfiltrirt ist, wird das alkoholische Filtrat auf dem Wasserbade zum Syrup verdunstet, dieser Rückstand in etwas Wasser gelöst. Man misst das Volumen dieser Lösung, und füllt dann damit eine Bürette, verdünnt dann 10 Ccm. FEHLING'scher Kupferlösung mit 40 Ccm. Wasser, mischt gut und lässt von dieser Mischung 5 oder 10 Ccm. genau abgemessen in einen Kolben fliessen und fügt bei schwachem Kochen dieser verdünnten Kupferlösung im Kolben in kleinen Portionen so lange jene Zuckerlösung aus der Bürette hinzu, bis die völlige Entfärbung erreicht ist. Die Berechnung ist dann einleuchtend.

Um Zucker in eiweisshaltigem Harn zu titriren, verfährt man zur vorhergehenden Entfernung des Eiweisses in der Weise wie es behufs der Harnstofftitrirung §. 190. angegeben ist.

Der Gehalt des Harns an Harnsäure bedingt im diabetischen Harne meist keinen wesentlichen Fehler, wollte man dagegen einen normalen Harn direkt titriren, so würde man ganz fehlerhafte Resultate erhalten. Das Indican, welches gleichfalls durch Bleiessig und Ammoniak gefällt und in Alkohol gelöst wird, bedingt bei der Titrirung des durch diese Agentien gefällten Zuckers einen nicht zu controlirenden Fehler.

### Bestimmung des Traubenzuckers im Harne durch Gährung.

203. Obwohl die Zerspaltung des Zuckers im Harne durch Gährung nie so vollkommen ist, dass die dabei gebildete Kohlensäure ein sehr genaues Maas für den Zucker abgeben könnte, ist doch diese Bestimmungsmethode um so weniger zu verwerfen, als sie die sicherste qualitative Controle dafür giebt, ob der Harn geringen oder reichlichen Zuckergehalt besitzt.

Zur Ausführung dieser Probe ist ein Apparat sehr geeignet, den WILL und FRESENIUS zur Kohlensäurebestimmung empfohlen haben; Fig. 10. giebt eine Darstellung des Apparates, welche eine detaillirte Beschreibung überflüssig macht. In den Kolben C bringt man ein Wenig durch Schlämmen mit Wasser und Absitzenlassen gereinigte Hefe, lässt aus einer Bürette oder Pipette 20 Ccm. vom Harne darauffliessen, füllt den Kolben D ein Paar Linien hoch mit concentrirter Schwefelsäure, setzt die Stopfen auf beide Kolben luftdicht auf, verschliesst auch die Oeffnung des Röhrchen a mit einem Stöpfchen b und wägt nun den ganzen so gefüllten Apparat. Nach kurzer Zeit wird sich dann beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur der Eintritt der Gährung dadurch bemerklich machen, dass einzelne Luftbläschen in dem Kolben C an die Oberfläche der Flüssigkeit steigen, dann werden auch grössere Luftblasen bald durch die Schwefelsäure im Kolben D streichen; diese Entwickelung wird immer stürmischer im Verlaufe einiger Stunden, man muss jedoch 2 Tage lang stehen lassen, um sicher zu sein, dass die Gährung völlig beendet ist. Ist sie völlig zu Ende, so klärt sich die Flüssigkeit, indem sich die Hefe absetzt und es entweichen keine Gasblasen durch die Schwefelsäure. Man saugt dann, nachdem das Stöpfchen b entfernt ist, am Röhrchen d so lange Luft durch den Apparat, bis man sicher ist, dass alle Kohlensäure, die sich noch in dem Kolben befand, durch atmosphärische Luft ausgetrieben ist, setzt das Stöpfchen b wieder auf und wägt den Apparat abermals. Durch Subtraction des jetzt gefundenen Gewichts von dem des Apparates vor der Gährung erhält man das Gewicht der entwichenen Kohlensäure und dies multiplicirt mit 2,045 giebt das Gewicht des Zuckers, welcher in Alkohol und Kohlensäure bei dem Versuche zerfallen war.

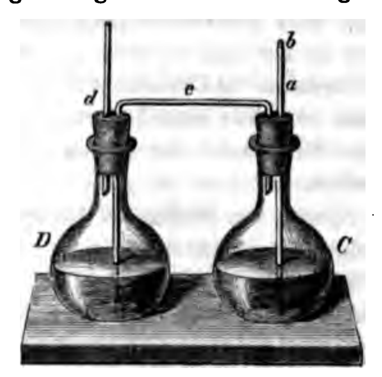


Fig. 10.

**Aufsuchung der Gallensäuren im Harne und annähernde Bestimmung ihrer Quantität.**

204. Kommt es nur darauf an, zu ermitteln, ob Gallensäuren überhaupt im Harne enthalten sind, so fällt man denselben mit Bleiessig und ein wenig Ammoniak, wäscht den Niederschlag etwas mit

Wasser, kocht ihn dann mit Alkohol und filtrirt heiss. Die Bleisalze der Gallensäuren lösen sich in heissem Alkohol und wenn man nun diese Lösung mit einigen Tropfen Sodalösung versetzt im Wasserbade zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit absolutem Alkohol auskocht, so gehen die Natronsalze der Gallensäure in Lösung über und werden beim Verdunsten des filtrirten alkoholischen Auszugs auf kleines Volumen, Fällen und Stehenlassen mit einem Ueberschuss von Aether in verschlossener Flasche oft krystallisirt erhalten. Man braucht, wenn man nur prüfen will, ob es im Allgemeinen Gallensäuren sind, nicht abzuwarten, bis die durch Aether bewirkte Fällung krystallinisch wird, sondern kann den harzigen Niederschlag gleich in etwas Wasser lösen und die PETTENKOFER'sche Probe damit anstellen (vergl. §. 78.), ausserdem im Polarisationsapparate die Rechtsdrehung der concentrirten Lösung der Natronsalze constatiren; will man aber erfahren, ob Glycocholsäure, Taurocholsäure oder Cholalsäure zugegegen sind, so lässt man die durch Aether gefällten Natronsalze am Besten zunächst krystallisiren, giesst dann den Aether ab, löst die Krystalle in wenig Wasser und versetzt mit einem Tropfen Chlorbariumlösung. Entsteht ein Niederschlag, so ist Cholalsäure zugegen, im Uebrigen verfährt man nach §. 115.

Der Gehalt des Harns an Gallensäure ist selbst bei sehr hochgradigem Icterus nur sehr unbedeutend.

Um ihn annähernd zu bestimmen, verfährt man, was die Isolirung der Gallensäure in einem gemessenen Volumen (mindestens 400 Ccm. Harn) anbetrifft, so wie es oben bezüglich des qualitativen Nachweises angegeben ist. Die alkoholische Lösung der gallensauren Natronsalze nöthigenfalls durch etwas Thierkohle entfärbt und auf ein kleines Volumen eingeengt wird jetzt zunächst gemessen und dann im SOLEIL-VENTZKEschen Polarisationsapparate die Drehung bestimmt.

Da nun die spec. Drehung der Cholalsäure als Natronsalz in alkoholischer Lösung $+ 31^{\circ},4$ beträgt, die des Zuckers $+ 56^{\circ}$, die VENTZKEsche Scala aber in jedem Scalentheil $^1/_{100}$ der spec. Drehung des Traubenzuckers entspricht, so findet man nach der Formel $\frac{\alpha . 56}{31{,}4} = p$ den Procentgehalt der alkoholischen Lösung an Cholalsäure und nach der Formel $\frac{v}{100} \cdot \frac{\alpha . 56}{31{,}4} = x$ das Gewicht der Cholalsäure. In dieser Formel entspricht $\alpha$ der beobachteten Drehung bei 0,1 m. Länge der untersuchten Flüssigkeitsschicht, v dem Volumen der alkoholischen Lösung der gallensauren Salze in Cubiccentimetern, x dem Gewichte der Cholalsäure darin. Es ist hier angenommen, dass nur Cholalsäure im Harne enthalten

sei, dies ist wohl nie richtig, aber der durch die Verschiedenheit der Drehung von Glycocholsäure und Cholalsäure bewirkte Fehler ist so gering, dass er fast immer in den Grenzen der Beobachtungsfehler liegen wird.

**Nachweis und Isolirung von Allantoïn, Leucin und Tyrosin, Milchsäure, fetten flüchtigen Säuren, Phenylsäure etc. im Harne.**

205. Zum sicheren Nachweis von Leucin und Tyrosin im Harne ist es nöthig, wenigstens einigermaassen diese Stoffe von anderen zu isoliren. Das Tyrosin scheidet sich bei sehr reichem Gehalte des Harns zum Theil in feinen Krystallnadeln als Sediment aus. Es löst sich dann leicht nach dem Abfiltriren in Ammoniak und krystallisirt beim Verdunsten des Ammoniak in feinen seidenglänzenden Nadeln wieder aus. Dieses Vorkommen eines Sedimentes von Tyrosin ist jedoch ein äusserst seltenes. Mit dem aus Ammoniak umkrystallisirten Tyrosin sind dann die im §. 103. angegebenen Reactionen anzustellen.

Um Leucin und Tyrosin aus dem Harne darzustellen, fällt man mit Bleiessig und filtrirt, behandelt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und verfährt auch im Uebrigen ganz wie es in den §§. 102. und 103. angegeben ist.

Zur annähernden Bestimmung der Quantität ist kein anderes Mittel bekannt als die möglichste Isolirung durch Umkrystallisiren und Wägung.

Die Aufsuchung von Allantoïn im Harne geschieht nach den S. 151. beschriebenen Darstellungsmethoden; zum Beweis, dass man Allantoïn vor sich hat, ist wenigstens die Analyse der Silberverbindung erforderlich.

Auch hinsichtlich des Nachweises von Milchsäure, Bernsteinsäure, flüchtigen fetten Säuren der Gruppe $C_nH_nO_4$ und der Phenylsäure, Taurylsäure, Damolsäure, Damalursäure ist auf das in der dritten Abtheilung bei diesen einzelnen Körpern Angegebene zu verweisen. Ebenso ist über Indican und Indigo in den §§. 117 und 118. bereits das Wichtigere erörtert.

**Unterscheidung der Farbstoffe des Harns.**

206. Von besonderer Wichtigkeit ist die Auffindung von Gallenfarbstoffen und den näheren Zersetzungsprodukten des Blutfarbstoffs im Harne. Zum Nachweis der letzteren dient besonders das Verhalten im Spectrum, welches keine Verwechselung mit irgend einem der bis jetzt untersuchten Farbstoffe, die im Harne vorkommen, zulässt. Ein durch

Haematin roth, braun bis schwarz gefärbter Harn giebt beim Kochen flockigen Niederschlag von Haematin und einen Eiweisskörper, der nicht hinreichend untersucht ist, Zusatz von Mineralsäuren bringt denselben Niederschlag hervor, besonders Salpetersäure. Im Spectrum untersucht zeigt ein solcher Harn den charakteristischen Streifen (vergl. §. 154.).

Haemoglobin selbst kommt nur in unversehrten Blutkörperchen im Harne vor; man entdeckt es entweder 1) durch mikroskopische Untersuchung des Sedimentes, welches sich beim Stehen binnen einiger Stunden absetzt, 2) durch die Prüfung des Harns im Spectrum, wo sich noch bei geringem Gehalte an Blutkörperchen die charakteristischen Streifen zeigen (vergl. §. 151. und Tafel I. Fig. 5.) 3) durch eine Probe, die von Heller angegeben ist, die aber Haemoglobin von Haematin nicht unterscheiden lässt. Man versetzt nämlich eine Portion des zu untersuchenden Harns mit etwas Natronlauge, erhitzt zum Kochen und lässt dann einige Zeit stehen; der flockige Niederschlag von phosphorsaurem Kalk und Magnesia nimmt grünliche bis rothe Farbe an, wenn der Harn Blutkörperchen oder Methaemoglobin enthält. Diese Färbung ist durch Haematin bewirkt, welches durch Zerlegung des Haemoglobin entstanden, von dem Phosphate mit niedergerissen wird.

Bezüglich der Untersuchung des Harns auf Gallenfarbstoffe vergl. §. 130. Schwanda*) empfiehlt den Harn einzudampfen, den Rückstand in Wasser zu lösen und zu filtriren, das Filter mit kaltem Wasser zu waschen, zu trocknen, mit Chloroform zu extrahiren und diese Lösung mit Salpetersäure zu prüfen.

Aus stark icterischem Harne kann man oft ohne Weiteres durch Schütteln mit Chloroform, Abgiessen von demselben, Verdunsten des Chloroform, nochmaliges Lösen des Rückstandes in wenig Chloroform und Verdunstenlassen auf dem Uhrglase rothe rhombische Prismen von Bilirubin erhalten, welche mit Salpetersäure mikroskopisch sehr schön die Regenbogenfarben zeigen, in Alkalien sich leicht lösen und an der Luft bald eine grüne Lösung geben. Rücksichtlich der weiter zu beachtenden Verhältnisse vergl. §. 126. Hinsichtlich der Reactionen des normalen braunen und der pathologischen rothen Farbstoffe ist im §. 131. bereits das Wichtigere, soweit etwas bekannt ist, auseinandergesetzt.

## Harnniederschläge, Harnsteine, Nierensteine.

### Allgemeines.

207. Harnsteine und Harnsedimente können organisirte und chemische, nicht organisirte Körper enthalten. Auf die organisirten Theile

*) Zeitschr. f. anal. Chem. Vol. VI. S. 501.

derselben, Blutkörperchen, Eiterkörperchen, die sogenannten Fibrin- oder Nierencylinder u. s. w., die durch ihre mikroskopischen Formen zu erkennen sind, kann hier nicht Rücksicht genommen werden, aber auch die chemischen Ausscheidungen im Harne bieten schon grosse Mannigfaltigkeit. Von anorganischen Körpern sind besonders phosphorsaurer Kalk, phosphorsaure Magnesia-Ammoniak in diesen Sedimenten häufig; von anorganischen Oxalsäure, Harnsäure, erstere stets als Kalksalz, letztere frei oder an Kali, Natron, Ammoniak, Kalk gebunden; seltener erscheinen bei Menschen in den Sedimenten kohlensaurer Kalk, Xanthin, Cystin, Tyrosin, Fette. Schwefelsaurer Kalk wurde einmal als Sediment im menschlichen Harne gefunden.*) Bei Pflanzenfressern tritt kohlensaurer Kalk häufig als Harnsediment auch in Blasensteinen auf; oxalsaurer Kalk ist im Pferdeharn sehr häufig als Sediment gefunden, und bildet zuweilen grosse krystallinische Concremente bei Schweinen. Concremente von phosphorsaurer Magnesia-Ammoniak und phosphorsaurem Kalke sind bei Thieren nicht selten beobachtet, mehrmals bei Schafen auch kieselsäurereiche Steine.

### Mikroskopische Untersuchung der Harnsedimente.

Man lässt den zu prüfenden Harn in völlig reinem Gefässe einige Minuten bis Stunden an einem kühlen Orte stehen. Enthält der Harn nur Fette als kleine Oeltröpfchen, so lagert sich überhaupt kein Niederschlag ab, in allen anderen Fällen werden sich bald die Sedimente am Boden abgesetzt haben, so dass man den grössten Theil der Flüssigkeit klar abgiessen kann. Man nimmt dann von dem Reste der Flüssigkeit, welcher das Sediment enthält, mit einer kleinen Pipette (einer an einem Ende ausgezogenen und im verengten Theile abgeschnittenen Glasröhre) eine Probe heraus, bringt einen Tropfen auf den Objectträger, legt das Deckglas auf und untersucht bei 200—300facher Vergrösserung mit dem Mikroskope. F a r b l o s e Krystalle können bestehen aus phosphorsaurer Magnesia-Ammoniak, saurem phosphorsauren Kalke, schwefelsaurem oder oxalsaurem Kalke, Cystin, Xanthin, Tyrosin und zwar bilden schwefelsaurer Kalk und Tyrosin feine Nadeln, saurer phosphorsaurer Kalk, rhombische Prismen, Cystin sechsseitige oder rhombische, Xanthin sechsseitige Tafeln, oxalsaurer Kalk tetragonale Octaëder, phosphorsaure Magnesia-Ammoniak drei- oder vier- oder sechsseitige grosse Prismen mit schrägen Endflächen, oft sind sie den Octaëdern des oxalsauren Kalks ähnlich, wenn die Prismen kurz sind, meist erscheint dies Salz

*) VALENTINER Med. Centralbl. 1863. S. 913.

in der sogenannten Sargdeckelform (dreiseitigem Prisma, auf dessen einer Kante eine Fläche in gleicher Zone aufgesetzt ist und mit zwei gegen einander stark geneigten schrägen Endflächen). Farblose Kugeln und rundliche Knollen oder dumbbells bestehen aus kohlensaurem oder oxalsaurem Kalke. Gelb oder roth oder braun gefärbte Krystalle in Harnsedimenten bestehen stets aus Harnsäure. Gelbe oder röthlich braune Kugeln, Knollen, Stechapfel- oder Morgensternformen bilden harnsaure Salze, doch ist ihre Färbung in alkalischen Harnen oft kaum bemerkbar. Feine hinsichtlich ihrer Form nicht bestimmbare Körnchen und Kügelchen bilden harnsaure Salze, phosphorsaurer Kalk, Xanthin.

Man lässt dann einen Tropfen starker Essigsäure zur Probe unter das Deckglas fliessen: Gelöst werden phosphorsaurer und kohlensaurer Kalk (letzterer meist mit erkennbarer Gasentwickelung) phosphorsaure Magnesia-Ammoniak; ungelöst bleiben schwefelsaurer und oxalsaurer Kalk, Cystin, Xanthin, Harnsäure. Harnsaure Salze werden unter vorausgehender theilweiser oder vollständiger Lösung durch die Essigsäure in Krystalle von Harnsäure verwandelt. Um über die Gegenwart von harnsauren Salzen in Sedimenten Sicherheit zu erhalten, lässt man die Probe mit 1 Tropfen Essigsäure mehrere Stunden stehen und prüft dann mit dem Mikroskope, ob sich gefärbte Krystalle abgeschieden haben.

Waren die Krystalle nicht gelöst durch Essigsäure, so lässt man zu einer dritten Probe einen Tropfen Salzsäure fliessen, ungelöst bleibt dann nur Harnsäure und schwefelsaurer Kalk.

Besteht das Sediment aus schwefelsaurem Kalk, so löst es sich in viel Wasser auf, aber auch Tyrosin, Xanthin, Harnsäure und harnsaure Salze, selbst phosphorsaure Magnesia-Ammoniak sind nicht völlig unlöslich in Wasser.

Durch einen Tropfen Aetzammoniak werden harnsaure Salze, oxalsaurer oder phosphorsaurer oder schwefelsaurer Kalk nicht verändert; Tyrosin, Cystin, Xanthin lösen sich leicht darin auf, Krystalle von freier Harnsäure werden allmälig oberflächlich arrodirt und mit Körnchen besetzt.

Enthält der Harn eine Trübung allein durch Fett in molecularer feinster Zertheilung, so wird er durch Schütteln mit Aether in einer Flasche klarer. Der Aether nach einiger Zeit abgegossen giebt beim Verdunsten eine fettige Masse, die in den wenigen bisher untersuchten Fällen aus den gewöhnlichen Fetten Oleïn, Palmitin, Stearin bestanden hat. Ein solcher fetthaltiger sogenannter chylöser Harn wird nur

sehr selten beobachtet, er scheint in allen Fällen albuminhaltig gewesen zu sein.

Die harnsauren Salze unterscheiden sich von den meisten andern erwähnten Bestandtheilen der Sedimente dadurch, dass sie sich beim Erwärmen mit dem Harne auf Bluttemperatur leicht auflösen, nur das Tyrosin löst sich auch und noch leichter in heissem Wasser, unterscheidet sich aber durch seine Krystallform. Nach Heintz enthalten die harnsauren Salze als Sedimente im Harne Kalk oder Kali, wenn sie feinkörnig erscheinen.*)

Saurer phosphorsaurer Kalk ist nur sehr selten in stark saurem Harne gefunden, wegen seiner Krystallform könnte er nur mit Harnsäure oder phosphorsaurer Magnesia-Ammoniak verwechselt werden. Die Löslichkeit in Säuren unterscheidet dies Salz von Harnsäure und sein Vorkommen im scharf sauren Harne lässt keine Verwechselung mit dem Ammoniak-Magnesia-Phosphat zu, da dies nur im alkalischen Harne erscheint.

Der gewöhnliche neutrale phosphorsaure Kalk kann im alkalischen, neutralen oder sehr schwach sauren Harne als Sediment auftreten, im alkalischen ist er stets als Sediment enthalten und im zersetzten Harne stets mit Magnesia-Ammoniak-Phosphat, oft auch mit harnsauren Salzen gemengt. Seine Unlöslichkeit in Ammoniak unterscheidet ihn von Xanthin, die Löslichkeit in Säuren ohne nachherige Ausscheidung von Krystallen sowie die Unlöslichkeit in warmem Wasser von harnsauren Salzen.

Der oxalsaure Kalk in seinen ausgebildeten Krystallen nur mit phosphorsaurer Magnesia-Ammoniak zu verwechseln, unterscheidet sich von diesem Salze durch die Unlöslichkeit in Essigsäure. Wenn er in Kugeln und dumbbells den harnsauren Salzen und kohlensaurem Kalke ähnlich erscheint, ist gleichfalls die Unveränderlichkeit in Essigsäure und Unlöslichkeit in warmem Wasser für dies Salz characteristisch.

Der schwefelsaure Kalk dem Tyrosin in der Krystallform ähnlich unterscheidet sich durch die Schwerlöslichkeit in Ammoniak von diesem, sowie durch Feuerbeständigkeit.

Der kohlensaure Kalk ist hinreichend charakterisirt, wenn sich ein körnig kugeliges Sediment mit Aufbrausen in Säuren löst.

Phosphorsaure Magnesia-Ammoniak kommt nur im alkalischen Harne vor, ist stets gut krystallisirt, in Essigsäure leicht löslich und

*) Bence Jones Chem. Centralbl. 1862. S. 316.
Heintz ebendaselbst 1863. S. 524.

deshalb mit keinem anderen hier in Betracht kommenden Körper zu verwechseln. Die Krystalle sind nie, wie HASSALL und BEALE angeben, im icterischen Harne gefärbt, sie sind vielmehr stets farblos.

Harnsäure bildet meist rhombische Tafeln; ihre gelbe bis braune Färbung, Unlöslichkeit in Salzsäure und in Ammoniak unterscheiden sie von allen andern hier wichtigen Körpern.

Tyrosin in feinen Nadeln krystallisirt löst sich leicht in Ammoniak.

Xanthin ist gleichfalls in Ammoniak löslich, schwerer in Salzsäure, noch schwerer in heissem Wasser.

Cystin stets in den oben geschilderten Krystallen sich darstellend, ist unlöslich in heissem Wasser, leicht löslich in Ammoniak.

Diese drei Körper Tyrosin, Xanthin und Cystin geben Krystalle beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung. Die in dem dritten Abschnitt bei der Betrachtung der einzelnen Stoffe beschriebene Reaction, insbesondere die Murexidprobe für Harnsäure, die Probe mit Salpetersäure und Kalilauge für Tyrosin und Xanthin, die Probe mit Kalilauge auf Silberblech für Cystin u. s. w. geben die weitere Bestätigung für die Erkennung der einzelnen Körper.

Enthalten die Sedimente mehrere Körper gemengt, deren Unterscheidung im Gemenge nicht mit Sicherheit gelingt und ist genügendes Material vorhanden, so sammelt man eine Quantität davon durch Abgiessen oder Filtriren und trennt die einzelnen Bestandtheile zu ihrem Nachweise nach der im folgenden Paragraphen angegebenen Methode.

### Qualitative Analyse der Harnsedimente und der Concretionen in den Harnwegen.

208. Eine kleine Probe der zu analysirenden Substanz erhitzt man zunächst auf Platinblech; zeigt sich keine Schwärzung, so kann die Analyse der Substanz nach den in §. 164. bis §. 176. angegebenen Methoden der Untersuchung auf anorganische Stoffe ausgeführt werden. Verkohlt die Substanz, so fragt es sich, ob nach völligem Verbrennen der Kohle Asche zurückbleibt.

1) Eine grössere Portion des Sedimentes, Gries u. s. w. wird darauf in einem kleinen Mörser möglichst fein zerrieben, das Pulver in kochendes Wasser gebracht, einige Zeit darin digerirt, dann heiss filtrirt und mit heissem Wasser der Rückstand ausgewaschen, das Filtrat in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen abgedampft, dann einige Stunden an kühlem Orte stehen gelassen.

Das Wasserextrakt kann enthalten: harnsaures Alkali, freie Harnsäure, etwas phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, schwefelsauren Kalk, Tyrosin (letzteres ist nie in Gries oder Steinen, sondern nur äusserst selten als weiches Sediment gefunden) und alle diese Stoffe scheiden sich beim Abdampfen und Stehenlassen fas vollständig wieder aus.

Hat sich kein Niederschlag gebildet, so prüft man eine kleine Portion der Flüssigkeit auf Platinblech, ob sie überhaupt etwas aufgelöst enthält; zeigt sie dabei einen Verdampfungsrückstand, der beim weiteren Erhitzen verkohlt, so verfährt man mit derselben in gleicher Weise, als wenn sich Ausscheidungen gebildet haben. Man versetzt nämlich die Flüssigkeit (wenn sich Niederschläge gebildet haben, ohne zu filtriren) mit Salzsäure und lässt einige Stunden stehen.*) Es scheidet sich beim ruhigen Stehen die durch Salzsäure freigemachte Harnsäure krystallisirt ab, während phosphorsaure Magnesia, Tyrosin gelöst werden. Die abgeschiedenen Krystalle untersucht man nach §. 107. auf Harnsäure (Murexidprobe). Die davon abgegossene Flüssigkeit theilt man in zwei Theile, den einen versetzt man mit Platinchlorid und lässt einige Zeit stehen, den zweiten verdampft man im Wasserbade zur Trockne und extrahirt den Rückstand mit etwas Ammoniak, Tyrosin wird dadurch gelöst sowie Chlorkalium, Chlornatrium, während phosphorsaure Magnesia-Ammoniak und schwefelsaurer Kalk ungelöst bleiben. Man filtrirt, dampft das Filtrat zur Trockne ab und prüft den Rückstand nach §. 103. auf Tyrosin (PIRIA's und HOFFMANN's Probe) und im Spectralapparate auf Kalium und Natrium (vergl. §. 17). Der etwa von Ammoniak nicht gelöste Rückstand wird mit etwas Salpetersäure gelöst und ein Theil der Lösung mit Chlorbarium auf Schwefelsäure und das Uebrige mit molybdänsaurem Ammoniak (vergl. §. 54.) auf Phosphorsäure untersucht.

2) Die erstere Portion der salzsauren Lösung, welche mit Platinchlorid versetzt war, giebt entweder sogleich oder nach kurzem Stehen einen gelben Niederschlag, wenn sie Ammoniak oder Kali enthält, man filtrirt den entstandenen Niederschlag ab oder trennt ihn noch besser durch Abgiessen, wäscht ihn mit Alkohol aus, trocknet bei 100°, bringt ihn in ein trocknes Glaskölbchen und erhitzt über freier Flamme; enthält er Platinsalmiak, so bekommt man im Röhrchen ein mikrokrystallinisches Sublimat von Salmiak, welches sich mit der Flamme leicht an

---

*) Hier sowie in den unten angegebenen Fällen ist es zweckmässig, 12 Stunden stehen zu lassen, doch ist kürzere Zeit hinreichend, wenn es sich nicht um Spuren handelt.

der Wandung des Röhrchen weiter aufwärts treiben lässt; das Sublimat erweist, dass das Wasserextract des Steines oder Harnsedimentes Ammoniaksalz enthält.

3) Die in 1. bei der Behandlung des Pulvers mit heissem Wasser ungelöst gebliebenen Substanzen werden in ein Becherglas gespült und mit verdünnter Salzsäure übergossen; Aufbrausen hierbei zeigt die Anwesenheit von Kohlensäure an. Man lässt kurze Zeit stehen, filtrirt und wäscht mit Wasser aus.

Di Lösung kann enthalten: Kalk, Magnesia, Eisen, Phosphorsäure, Oxalsäure, Ammoniak, Cystin, Spuren von Schleim und Albuminstoffe. Man theilt diese Flüssigkeit in zwei ungleiche Theile.

4) Den kleineren Theil der in 3. erhaltenen salzsauren Lösung concentrirt man möglichst im Wasserbade, bringt die concentrirte Lösung in ein Probirglas, filtrirt, wenn die Flüssigkeit trübe ist, fügt zum klaren Filtrate ein Paar Tropfen Platinchlorid und lässt einige Stunden stehen. Ist Ammoniak zugegen, so wird sich sogleich oder nach kurzem Stehen ein gelber krystallinischer Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid gebildet haben, den man wie oben in 2. nach Waschen mit Alkohol und Trocknen im Glaskölbchen trocken erhitzt und auf Ammoniakgehalt prüft.

5) Den anderen grösseren Theil der in 3) erhaltenen salzsauren Lösung versetzt man mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction und lässt bedeckt kurze Zeit stehen. Ein entstandener Niederschlag kann enthalten Phosphorsäure, Oxalsäure, Magnesia, Kalk, Eisenoxyd, die Lösung dagegen kann enthalten Kalk, Magnesia, Cystin. Man filtrirt die Lösung schnell unter möglichstem Abschluss der atmosphärischen Kohlensäure, wäscht mit ausgekochtem Wasser und etwas Ammoniak aus.

6) Ein Theil der in 5. erhaltenen Lösung wird mit oxalsaurem Ammoniak auf Kalk (der im Harnsteine an Kohlensäure gebunden war) geprüft; die übrige Lösung wird im Wasserbade concentrirt und mit Essigsäure angesäuert. Entsteht ein Niederschlag, so besteht derselbe wahrscheinlich aus Cystin, kann aber auch Xanthin enthalten; man prüft denselben nach den §§. 105 und 113. auf diese Körper.

7) Der in 5. erhaltene Niederschlag wird mittelst der Spritzflasche mit Wasser in ein Becherglas gespült und Essigsäure im Ueberschuss hinzugefügt; löst sich ein Theil des Niederschlags nicht in Essigsäure, so kann derselbe aus phosphorsaurem Eisenoxyd oder oxalsaurem Kalke bestehen.

8) Der in Essigsäure unlösliche Theil des Niederschlags in 7. wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, dann in ein Porcellantiegelchen

gespült, im Wasserbade zur Trockne gebracht,. der Rückstand geglüht und nach dem Erkalten mit Essigsäure übergossen. Löst er sich ganz oder theilweise in Essigsäure unter Aufbrausen und giebt die nöthigenfalls filtrirte essigsaure Lösung mit oxalsaurem Ammoniak einen weissen Niederschlag, so war im untersuchten Steine oder Sedimente oxalsaurer Kalk enthalten. Den durch Essigsäure nicht gelösten Glührückstand löst man in ein wenig Salzsäure, verdünnt mit Wasser und prüft mit Ferrocyankalium auf Eisenoxyd; entsteht ein blauer Niederschlag, so enthält der untersuchte Harnniederschlag phosphorsaures Eisenoxyd.

9) Die in 7. erhaltene essigsaure Lösung wird mit oxalsaurem Ammoniak auf Kalk geprüft, entsteht ein Niederschlag, so wird der Kalk durch weiteren Zusatz von oxalsaurem Ammoniak völlig ausgefällt, die Flüssigkeit mit dem Niederschlage erwärmt, filtrirt, das Filtrat mit Ammoniak wieder alkalisch gemacht einige Stunden stehen gelassen. Hat sich ein Niederschlag bei Zusatz des oxalsauren Ammoniak gebildet, so enthielt der Harnstein phosphorsauren Kalk, war nach dem Abfiltriren des Kalkniederschlags beim Zusatz des Ammoniak ein krystallinischer Niederschlag entstanden, so ist dadurch phosphorsaure Magnesia in dem untersuchten Harnsteine, Gries u. s. w. nachgewiesen.

10) Die in 3. von Salzsäure nicht gelösten Stoffe können nur Harnsäure, Xanthin, Schleim, Kieselsäure und Detritus von organisirten Körpern als z. B. Epithelzellen und andere zufällige Einschlüsse der Harnsteine sein. Harnsäure und Xanthin werden durch Aetzammoniak von einander getrennt, das Ungelöste prüft man mit Murexidprobe auf Harnsäure, die ammoniakalische Lösung verdunstet man und prüft den Rückstand nach S. 139. auf Xanthin. Beim Veraschen des durch Ammoniak nicht gelösten Rückstandes erhält man die Kieselsäure.

Ist das in 1. dargestellte Wasserextract reich an Harnsäure, so enthält das untersuchte Sediment, Gries oder Stein viel harnsaures Alkalisalz. Die freie Harnsäure löst sich viel schwerer im heissen Wasser als ihre Alkalisalze. Der Kalk des Salzsäureextractes in 6. ist im Steine als kohlensaures Salz enthalten, die in 9. erhaltenen Niederschläge geben das Vorhandensein von phosphorsauren Erden an, ohne dass dabei entschieden würde, ob die Magnesia als phosphorsaure Magnesia-Ammoniak oder blos als phosphorsaure Magnesia im Steine enthalten ist; hat sich aber in 4. Ammoniak gefunden, so kann man annehmen, dass das Ammoniak-Magnesiadoppelsalz im untersuchten Steine enthalten ist.

Kleine Concretionen in der Substanz der Niere, besonders in den Spitzen der Pyramiden, in den kleinen Gefässen und disseminirt in den Schleimhäuten u. s. w. werden mikroskopisch (vergl. vorigen Paragraphen) auf ihr Verhalten gegen Essigsäure, Salzsäure, Aetznatron, Ammoniak, schwache Jodlösung und Schwefelsäure

nebst Jodlösung geprüft. Die in den Spitzen der Pyramiden so häufigen Infarcte phosphorsaurer Erden lösen sich in Essigsäure sehr langsam, viel schneller in Salzsäure unter Hinterlassung von etwas meist unregelmässig geformter organischer Substanz. Harnsaure Salze scheinen sich in Säuren zunächst meist völlig zu lösen, geben aber dann beim Stehen Krystalle von Harnsäure (Bestätigung durch Murexidprobe, Löslichkeit in Natron, Unlöslichkeit in Ammoniak); phosphorsaure Erden lösen sich nicht in Natron oder Ammoniak, dagegen lösen sich abgelagerte Farbstoffe in diesen Flüssigkeiten.

## Quantitative Bestimmung der einzelnen in Harnsedimenten und Concretionen enthaltenen Bestandtheile.

209. 1) Von dem möglichst fein pulverisirten Steine, Gries etc. wägt man, wenn hinlängliches Material zu Gebote steht, 1 bis 2 grm. ab, trocknet dasselbe zunächst bei 100° im Luftbade oder besser nach der Methode, welche NEUBAUER zum Trocknen der Harnrückstände angegeben hat (vergl. §. 181.), weil beim Trocknen des Steinpulvers aus etwa vorhandenen Magnesia-Ammoniak-Phosphaten Ammoniak entweichen kann. Nach dem Trocknen wägt man wieder.

Die Analyse wird dann im Ganzen nach demselben Gange, der im vorigen Paragraphen beschrieben ist, ausgeführt, nur sind Kohlensäure- und Ammoniak-Bestimmung mit besonderen Portionen des Steinpulvers auszuführen.

Die quantitative Analyse dieser Concretionen würde sehr mühsam sein, wenn wirklich alle verschiedenen Stoffe, auf welche im vorigen Paragraphen Rücksicht genommen ist, neben einander in einem Concremente jemals vorkämen, dies scheint aber nie der Fall zu sein und die Analyse vereinfacht sich daher bedeutend. Schwefelsaurer Kalk, Tyrosin, Xanthin, Cystin kommen in Sedimenten und Steinen so selten vor und gewöhnlich so frei von anderen Beimengungen, dass auf ihre Bestimmung im Folgenden nicht Rücksicht zu nehmen war.

2) Das in 1. erhaltene getrocknete Pulver wird in heisses Wasser eingetragen, einige Zeit im Kochen erhalten, heiss filtrirt und mit heissem Wasser gut ausgewaschen. Das Filtrat wird in einer Porcellanschale im Wasserbade concentrirt, dann mit Salzsäure stark sauer gemacht und nach 12stündigem Stehen die ausgeschiedene Harnsäure auf gewogenem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen, Filter und Harnsäure bei 120° getrocknet und nach Erkalten über Schwefelsäure gewogen. Die von der Harnsäure abfiltrirte Flüssigkeit wird abermals durch Abdampfen sehr concentrirt, in ein Becherglas gebracht, mit Aetzammoniak stark alkalisch gemacht und nach einigen Stunden Stehen die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia auf einem kleinen Filter gesammelt,

mit verdünntem Aetzammoniak gewaschen, getrocknet, geglüht, gewogen; vergl. Aschenanalyse §§. 167. und 170. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird in einer Schale concentrirt, dann in ein gewogenes Tiegelchen gebracht, völlig zur Trockne verdunstet, geglüht bis zur völligen Verjagung des Chlorammonium, nach dem Erkalten gewogen.

3) Die von kochendem Wasser nicht gelösten Bestandtheile des Steins werden im Becherglase mit verdünnter Salzsäure behandelt und 12 Stunden stehen gelassen. Die ausgeschiedene Harnsäure wird auf gewogenem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen, bei 120° getrocknet, nach dem Erkalten über Schwefelsäure gewogen, dann verascht und nach dem Erkalten die Asche gewogen.

4) Die Analyse der salzsauren Lösung, welche in 3. erhalten wird, führt man auf dieselbe Weise aus, wie es in den §§. 165. und 170—176. beschrieben ist. Oxalsauren Kalk und phosphorsaures Eisenoxyd wägt man nach dem Glühen als kohlensauren Kalk + phosphorsaures Eisenoxyd und es ist dabei nöthig durch etwas kohlensaures Ammoniak die beim Glühen ausgetriebene Kohlensäure zu restituiren, nochmals zum schwachen Rothglühen zu erhitzen, dann erkalten zu lassen und zu wägen. Man löst dann den kohlensauren Kalk in Essigsäure, filtrirt durch ein kleines Filter, wäscht mit etwas Wasser aus, trocknet und glüht das Filter mit dem phosphorsauren Eisenoxyd und wägt den Glührückstand nach dem Erkalten. Ist kein Eisenoxydsalz zugegen, so kann man den auf gewogenem Filter gesammelten oxalsauren Kalk direct nach dem Trocknen bei 100° und Erkalten über Schwefelsäure wägen.

5) In einer besonderen Portion des Concrementes bestimmt man den Kohlensäure-Gehalt nach der in §. 176. beschriebenen Methode.

6) Zur Bestimmung des Ammoniak wägt man eine dritte Portion des lufttrocknen Steinpulvers ab, wenn seine Betheiligung an der Zusammensetzung des Steins durch die qualitative Analyse ermittelt ist, löst die gewogene Quantität in nicht zuviel verdünnter Salzsäure, lässt, wenn Harnsäure zugegen ist, 12 Stunden stehen, filtrirt, versetzt das Filtrat mit Alkohol, fällt mit Platinchlorid, lässt wieder etwa 12 Stunden bedeckt stehen, sammelt den ausgeschiedenen Niederschlag auf einem kleinen gewogenen Filter, wäscht mit Alkohol aus, trocknet Filter und Niederschag bei 100° und wägt nach dem Erkalten über Schwefelsäure. Hatte das untersuchte Harnsediment oder der Blasenstein Kaligehalt neben Ammoniak bei der qualitativen Untersuchung ergeben, so ist eine vierte Portion des Steinpulvers durch Glühen von organischen Stoffen und Ammoniaksalzen zu befreien, die noch kohlehaltende Asche in etwas verdünnter Salzsäure zu lösen, zu filtriren, auszuwaschen und in dem

Filtrate nach seinem Verdampfen auf ein kleines Volumen die Fällung des Kali durch Platinchlorid, Sammeln des Platinniederschlags auf kleinem Filter, Waschen mit Alkohol u. s. w. vorzunehmen, so wie es oben für die Fällung des Ammoniak angegeben ist. Das Gewicht des Kaliumplatinchlorid von dem Gewicht des Ammonium- + Kaliumplatinchlorid subtrahirt giebt dann das Ammoniumplatinchlorid, dessen Ammoniakgehalt die Tabelle II. im Anhange ergiebt.

---

## III. Untersuchung seröser Flüssigkeiten als Blutserum, Transsudate, Cystenflüssigkeiten, Synovia u. s. w.

### Allgemeines.

210. Das Blutplasma, Serum und die verschiedenen Transsudate, welche aus dem Blutplasma durch Filtration hervorgegangen wegen verschiedener Beimischungen durch die Zellenthätigkeit der Organe, in denen sie sich befinden, sowie durch Blutbeimengung und die Veränderungen, welche sie selbst auch ohne jene Beimengung mit der Zeit erfahren, manche Verschiedenheit in der Zusammensetzung zeigen können, bieten im Allgemeinen trotz aller dieser secundären die Transsudate treffenden Einflüsse eine solche Uebereinstimmung in der Zusammensetzung und in den Momenten, welche bestimmend auf die analytischen Methoden einwirken, dass sie hinsichtlich des Ganges der chemischen Untersuchungen keine gesonderte Betrachtung erfordern.

Alle diese Flüssigkeiten enthalten Albumin und es ist keine hierhergehörige Flüssigkeit bekannt (vielleicht mit Ausnahme der Flüssigkeiten in der Arachnoïdea und den Hirnventrikeln), welche nicht wenigstens zwei verschiedene Albuminstoffe in sich vereinigte. Während sie qualitativ in diesem Gesichtspunkte übereinstimmen, zeigen sich bedeutende Unterschiede hinsichtlich des Gehaltes an Albuminstoffen, da der letztere von 8 pCt. bis unter 0,1 pCt. variirt.

Die Reaction dieser Flüssigkeiten ist mit seltenen Ausnahmen eine schwach alkalische, die Consistenz meist eine dünnflüssige; oft bildet sich jedoch durch Fibrinabscheidung gallertige lockere oder festere Gerinnung, auch kann durch einen Gehalt an Mucin oder Paralbumin eine sehr zähe Consitenz bewirkt werden, so dass die Flüssigkeit sich Aieb musgiessen in langen Fäden zieht.

Die Flüssigkeiten, welche hierher gehören, sind häufig ganz klar durchsichtig, zeigen aber fast stets sehr deutliche weissliche Fluorescenz und werden oft durch Beimengung von Blutkörperchen oder deren Umwandelungsprodukten oder durch zellige Elemente als Eiterkörperchen, Epithelzellen, Fibrinausscheidungen, Cholesterinkrystalle, moleculare Fettbeimengung (im Blutserum während der Digestion, im Diabetes und bei Säufern, selten in Transsudaten) getrübt. Alle derartige Trübungen und Niederschläge mit Ausnahme des molecularen Fetts, einer molecularen Ausscheidung eines Eiweisskörpers, die zuweilen vorkommt, und der Blutkörperchen lassen sich durch Filtration durch Papier entfernen. Abgesehen von defibrinirtem Blute selbst kann man in allen Fällen die Blutkörperchen durch Stehenlassen einen Tag lang und nachheriges Abgiessen von der Flüssigkeit trennen, im defibrinirten Blute gelingt dies oft nur sehr schwer und mangelhaft; Trübung durch moleculares Fett wird durch Schütteln mit Aether wenigstens grösstentheils entfernt, indem sich das Fett im Aether löst; die Klärung gelingt in allen Fällen vollkommen, wenn man mit Aetznatron versetzt, nun mit Aether schüttelt und dann stehen lässt, doch verändert das Natron dabei die Albuminstoffe.

Die Farbe des Blutserum, der Transsudate und Cystenflüssigkeiten ist in allen Fällen, wenn kein Blut beigemengt ist, ein blasseres oder gesättigteres Gelb oder gelbliches Grün: beim Stehen an der Luft trüben sich diese Flüssigkeiten nach einiger Zeit und ihre Farbe wird dabei mehr bläulich; grüne Hydroceleflüssigkeiten haben meist von vorn herein eine dunklere grünliche Färbung.

Das spec. Gewicht der hierhergehörigen Flüssigkeiten variirt zwischen 1,030 und 1,005 ungefähr. Man prüft das spec. Gewicht dieser Flüssigkeiten, wenn sie dünnflüssig genug sind und hinreichende Quantität zu Gebote steht, mit dem Aräometer. Für diese Untersuchungen gelten die §. 13. angegebenen Regeln.

### Untersuchung der Albuminstoffe in serösen Flüssigkeiten.

211. Ausser dem Serumalbumin, welches in jedem Blutserum und in jedem einfachen Transsudate (etwa die Hirntranssudate ausgenommen) enthalten ist, finden sich in diesen Flüssigkeiten stets ein oder mehrere andere Albuminstoffe, insbesondere eine oder beide fibrinbildende Substanzen, die gewöhnlich mit Caseïn oder Alkalialbuminat verwechselt worden sind. In den Cysten der Ovarial- und Thyreoïdealgeschwülste finden sich caseïn- oder myosinartige Albuminate und zuweilen Paralbumin.

Enthält eine derartige Flüssigkeit beide fibrinbildende Substanzen,

so tritt je nach Temperatur, Reaction, Salzgehalt und Gehalt an diesen fibrinbildenden Substanzen selbst schnellere oder langsamere, dichtere die ganze Flüssigkeit in eine Gallert verwandelnde, oder lockere, oder bei sehr geringem Gehalte nur gallertig flockige Gerinnung ein. Das abgeschiedene Fibrin zeigt dann die §. 145. beschriebenen Eigenschaften.

2) Mag nun eine derartige Flüssigkeit bereits eine Fibringerinnung gegeben haben (Blutplasma) oder nicht (die meisten Cystenflüssigkeiten), man hat dann zunächst zu untersuchen, ob dieselbe eine den Globulinen zugehörende Substanz noch enthält.

Man versetzt zu dem Zwecke eine Portion der Flüssigkeit mit ihrem 10- bis 20fachen Volumen Wasser und fügt tropfenweise sehr verdünnte Essigsäure hinzu, solange der Niederschlag sich noch vermehrt, oder besser man leitet nach dem Wasserzusatz und etwas verdünnter Essigsäure einen anhaltenden Strom Kohlensäure hindurch und lässt stehen. Bildet sich beim Verdünnen mit Wasser eine Trübung, die sich später als flockiger Niederschlag absetzt und beim Zufügen der Säure vermehrt, so enthält die Flüssigkeit eine den Globulinen oder Albuminaten zugehörende Substanz.

3) Man giesst die Flüssigkeit von dem in 2. erhaltenen Niederschlage ab und erhitzt eine Probe derselben zum Sieden, gerinnt die Flüssigkeit, so enthält sie Serumalbumin.

4) Den in 2. erhaltenen, durch Abgiessen vom grösseren Theile der Flüssigkeit getrennten Niederschlag, im Reste der Flüssigkeit suspendirt, theilt man in zwei Theile.

5) Zu dem einen derselben fügt man einige Tropfen concentrirte Chlornatriumlösung, löst sich der Niederschlag klar auf, so enthält die ursprüngliche Flüssigkeit fibrinbildende Substanz oder Myosin. Löst sich der Niederschlag nicht beim Salzzusatz, so kann er aus Caseïn bestehen (Syntonin ist noch nicht in solchen Flüssigkeiten gefunden).

6) Zur anderen der in 4. getheilten Portionen der Flüssigkeit fügt man etwa das doppelte Volumen eines 0,1 pCt. ClH enthaltenden Wassers (vergl. §. 148.), löst sich der Niederschlag hierin, so besteht er aus Myosin oder aus fibrinbildenden Substanzen oder aus Caseïn.

7) Eine andere Portion der zu untersuchenden serösen Flüssigkeit versetzt man mit einigen Tropfen frischen Blutes, welches man durch Pressen vom geronnenen Fibrin befreit hat, schüttelt um und lässt an einem warmen Orte einen Tag stehen, indem man sich durch Neigen des Gefässes (ohne umzuschütteln) überzeugt, ob Gerinnung eingetreten ist. Erfolgt diese Gerinnung nach kürzerer oder längerer Zeit, so enthält die Flüssigkeit fibrinogene Substanz.

8) Andererseits kann man durch Zusatz einer Portion der zu prüfenden Flüssigkeit (oder des durch Wasser und Kohlensäure gefällten Körpers nach seiner Lösung in Wasser unter Zusatz einer Spur von Aetznatron) zu einer Portion Hydrocele- oder Pericardial-Flüssigkeit vom Rinde, Umschütteln und Stehenlassen für einen Tag sich überzeugen, ob diese Flüssigkeiten zur Gerinnung gebracht werden oder nicht; entsteht dadurch eine auch noch so schwache Gerinnung, so enthält die untersuchte Flüssigkeit fibrinoplastische Substanz.

9) Zähflüssige Cystenflüssigkeiten, Synovia u. s. w. können ihre Zähflüssigkeit einem Gehalte an Mucin oder Paralbumin verdanken. Enthalten sie Mucin, so entsteht durch Zusatz von Essigsäure ein Niederschlag, der weder in überschüssiger Essigsäure, noch auf Zusatz von Salzlösungen gelöst wird. Enthält die Flüssigkeit Paralbumin, so tritt auf Zusatz von einem Tropfen Essigsäure Trübung ein, die sich in überschüssiger Essigsäure leicht wieder löst. Zur weiteren Prüfung auf Paralbumin fällt man dann eine Portion der zu untersuchenden Flüssigkeit durch ihr etwa 3faches Volumen Alkohol, filtrirt, löst den Niederschlag in Wasser. Enthielt die Flüssigkeit Paralbumin, so erhält man allmälig wieder eine zähflüssige Lösung, welche schwer filtrirt und die in §. 143. beschriebenen Reactionen giebt.

### Die Farbstoffe in serösen Flüssigkeiten.

212. Die gelbe Farbe des Blutserum und der meisten serösen Flüssigkeiten scheint stets durch einen in Fetten besonders leicht löslichen, durch Alkalien leicht zersetzbaren Stoff hervorgerufen zu werden, der wohl mit dem Lutein identisch ist, vergl. §. 132. Pathologisch können Gallenfarbstoffe, Haemoglobin und Haematin in serösen Flüssigkeiten auftreten. Ohne Rücksicht auf die Albuminstoffe untersucht man seröse Flüssigkeiten auf Gallenfarbstoff mit Salpetersäure nach den §. 126. angegebenen Methoden. Die Untersuchung auf Haemoglobin und Haematin ist in §. 154. ausführlich beschrieben.

Die Ursache der Grünfärbung, welche seröse Transsudate und das Blutserum beim Stehen an der Luft annehmen, ist noch nicht ermittelt.

### Die anorganischen Salze und Extractivstoffe der serösen Flüssigkeiten.

213. Da die serösen Flüssigkeiten stets eiweisshaltig sind, so ist zur Untersuchung der in ihnen enthaltenen anorganischen Salze die Veraschung unvermeidlich und es gelten daher die in dem Capitel über die Aschen §. 161. bis §. 176. gegebenen Methoden und Regeln.

Für den Nachweis und die Untersuchung der Fette, sowohl der

in molecularer Zertheilung suspendirten als auch der in den Flüssigkeiten gelösten, sind in den §§. 86. und 87. ausführlich die Methoden beschrieben, die hier Anwendung finden können.

## Untersuchung auf Zucker.

Zur Untersuchung seröser Flüssigkeiten auf Traubenzucker pflegt man zunächst durch Kochen einer Portion der Flüssigkeit mit einem oder ein Paar Tropfen verdünnter Essigsäure, nöthigenfalls nach Verdünnung mit Wasser die Eiweissstoffe zu coaguliren, zu filtriren und das Filtrat nach der Trommer'schen oder Boettcher'schen Methode auf Zucker zu prüfen. Selten sind diese Flüssigkeiten so reich an Zucker, dass das Filtrat nach Ausfällung der Eiweissstoffe rechtsseitige Circumpolarisation zeigt. Will man durch diese den Zucker nachweisen, so ist es am Besten eine grössere Quantität der Flüssigkeit durch Kochen unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure zu coaguliren, zu filtriren, (nöthigenfalls nach Entfärbung mit Thierkohle) nach abermaligem Eindampfen auf ein kleines Volumen im Polarisationsapparate zu prüfen. Hinsichtlich dieser Untersuchungen vergl. §. 22. Hat man die Quantität der Flüssigkeit abgemessen, so kann man dann eben so wie es für den Harn geschildert ist die Quantität des enthaltenen Zuckers bestimmen (vergl. §. 201.), indem man entweder den Traubenzucker mit Bleiessig und Ammoniak fällt und durch Schwefelwasserstoff diese Verbindung zerlegt oder direkt die alkoholische auf ein kleines Volumen abgedampfte Lösung abmisst, ihre Drehung bestimmt u. s. w.

Man kann endlich nach Entfernung des Alkohols aus dieser Lösung durch Abdampfen den Zucker durch Titrirung mit Fehling'scher Lösung bestimmen, wenn man den Rückstand in hinreichend viel Wasser gelöst misst, in eine Bürette bringt und etwa 2—5 Ccm. der Fehling'schen Lösung damit nach §. 202. titrirt. Nur bei Diabetes findet sich in diesen Flüssigkeiten mehr als 0,1 pCt. Traubenzucker.

## Untersuchung auf Harnstoff.

Man fällt die zu untersuchende Flüssigkeit kalt durch Zusatz des 3fachen Volumen Alkohol, lässt einige Zeit kalt stehen, filtrirt, dampft das Filtrat ein und verfährt weiter nach den §. 97. für harnstoffarme Flüssigkeiten angegebenen Methode. Auch zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs dürfte dies Verfahren noch anwendbar sein, wenn auch freilich stets zu wenig Harnstoff gefunden wird, da der salpetersaure Harnstoff in Salpetersäure und in Alkohol etwas löslich ist.

Statt dieses Verfahrens kann auch der Harnstoff aufgesucht oder

bestimmt werden durch Fällung der serösen Flüssigkeiten durch das 3fache Volumen Alkohol, Verdampfen des Alkohols auf dem Wasserbade nach der Filtration, Fällen des Rückstandes mit der bei der Titrirung des Harnstoffs im Harne benutzten Barytmischung, so lange Niederschlag entsteht, Filtriren und Fällung des Filtrats mit der Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd ganz in der Weise der Titrirung im Harne (vergl. §. 189.), indem grosser Quecksilberüberschuss vermieden und durch Zusatz von Sodalösung die Reaction nur schwach sauer erhalten wird. Der dann abfiltrirte Niederschlag von salpetersaurem Quecksilberoxydharnstoff wird mit dem Filter in etwas Wasser zertheilt, Schwefelwasserstoff bis zur völligen Ausfällung des Quecksilbers hindurchgeleitet, das Schwefelquecksilber abfiltrirt, das Filtrat im Wasserbade verdunstet, der Rückstand so kalt als möglich mit starker Salpetersäure befeuchtet. Ist Harnstoff zugegen, so erkennt man unter dem Mikroskope die Krystalle von salpetersaurem Harnstoff und kann mit den abfiltrirten Krystallen die in §. 97. beschriebenen Harnstoffproben vornehmen, nach Abwaschen mit Alkohol auch die Krystalle von salpetersaurem Harnstoff wägen und endlich aus dem salpetersauren Harnstoff durch Behandlung mit kohlensaurem Baryt und etwas Wasser, Eindampfen zur Trockne, Ausziehen auf absolutem Alkohol, Filtriren und Verdunsten des Filtrats den freien Harnstoff beim Erkalten des Verdampfungsrückstandes krystallinisch erhalten.

Spuren von Harnstoff finden sich in diesen Flüssigkeiten im normalen Zustande, reichlicher ist er in ihnen bei Urämie enthalten.

Leucin und Tyrosin sucht man in serösen Flüssigkeiten am Besten nach dem von Frerichs und Staedeler angegebenen Verfahren auf. Man fällt eine Portion derselben mit Bleiessig, so lange ein Niederschlag entsteht, filtrirt, leitet durch das Filtrat einen Strom Schwefelwasserstoffgas zur völligen Entfernung des Bleies, filtrirt, dampft das Filtrat zum Syrup ein, und extrahirt den Rückstand mit Alkohol, das unreine Leucin geht in den Alkohol über, während das Tyrosin grösstentheils ungelöst bleibt. Man filtrirt nun, verdunstet das alkoholische Filtrat, nimmt den Rückstand in etwas Ammoniak auf, versetzt mit essigsaurem Bleioxyd, so lange ein Niederschlag entsteht, filtrirt, wäscht mit wenig Wasser. Den Niederschlag, welcher das Leucin als Leucinbleioxyd enthält, vertheilt man dann in etwas Wasser, zerlegt durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas die Verbindung, filtrirt das Schwefelblei ab, und verdunstet die Lösung zur Krystallisation. Den Rückstand prüft man durch die §. 102. angegebenen Reactionen und der in Alkohol nicht gelöste Rückstand wird nach §. 103. auf Tyrosin untersucht. Beide

Körper, Leucin und Tyrosin, finden sich gewöhnlich zusammen in denselben Flüssigkeiten, beide bilden sich bei der Fäulniss der eiweisshaltigen Flüssigkeiten, doch zerlegt sich das Leucin weiter unter Bildung von baldriansaurem Ammoniak. Sie sind in serösen Flüssigkeiten nur bei Lebererweichung gefunden.

Kreatin und Kreatinin kann man nach der §. 111. angegebenen Methode aus den serösen Flüssigkeiten isoliren. Das Kreatin erhält man krystallisirt; ist Kreatinin daneben vorhanden, so kann es durch neutrale Chlorzinklösung aus der vom Kreatin abgegossenen Mutterlauge nach den Vorschriften NEUBAUER's nach §. 196. als Chlorzinkkreatinin gefällt werden. Aus dieser Verbindung isolirt man das Kreatinin nach §. 112. Wahrscheinlich enthalten die serösen Flüssigkeiten stets nur Kreatin und dieses hat sich reichlich besonders im Typhus gefunden.

Harnsäure lässt sich zuweilen in geringen Mengen im Blutserum und serösen Transsudaten bei Arthritis und anderen Affectionen nachweisen. Zu ihrem Nachweis coagulirt man durch Kochen die Albuminstoffe, filtrirt durch ein leinenes Tuch, dampft das Filtrat zur Trockne ein, kocht den Rückstand mehrmals mit Wasser aus und filtrirt heiss. Die vereinigten Filtrate werden auf ein sehr kleines Volumen verdunstet und dann mit starker Essigsäure versetzt einige Tage stehen gelassen. Ist Harnsäure vorhanden, so scheidet sie sich in Krystallen aus, die nach §. 108. (Krystallform, Murexidprobe u. s. w.) weiter untersucht werden, ebendaselbst ist ein besonderes Verfahren von MEISSNER zur Aufsuchung der Harnsäure beschrieben.

Um Gallensäure in serösen Flüssigkeiten aufzusuchen, kann man nach vorheriger Coagulation der Eiweissstoffe durch Kochen oder ohne diese Vorbereitung ganz in derselben Weise verfahren, wie es bezüglich dieser Aufgabe für den Harn in §. 204. geschildert ist.

Fette Säuren, Milchsäure, Bernsteinsäure (vergl. §. 77.), sucht man nach den in der dritten Abtheilung bei der Beschreibung dieser Körper und ihrer Darstellungsmethoden gegebenen Vorschriften auf. Cholesterin nach §. 82., Lecithin nach §. 100. (vergl. auch §. 219.).

### Untersuchung auf Ammoniak in serösen Flüssigkeiten.

214. 1) Verfahren von C. SCHMIDT und PETROFF zur Untersuchung des Blutes auf Ammoniak angegeben.*) Man lässt womöglich gleich bei der Entleerung aus dem Körper die zu prüfende Flüssigkeit in einen Kolben mit reinem Alkohol zum Theil gefüllt einfliessen, mischt

*) VIRCH. Archiv Bd. 25. S. 91.

mit dem Alkohol, dessen Volumen mindestens doppelt so gross als das der zu untersuchenden Flüssigkeit sein muss, gut zusammen, bringt die Mischung in eine tubulirte Retorte A (Fig. 11.), welche mit tubulirter

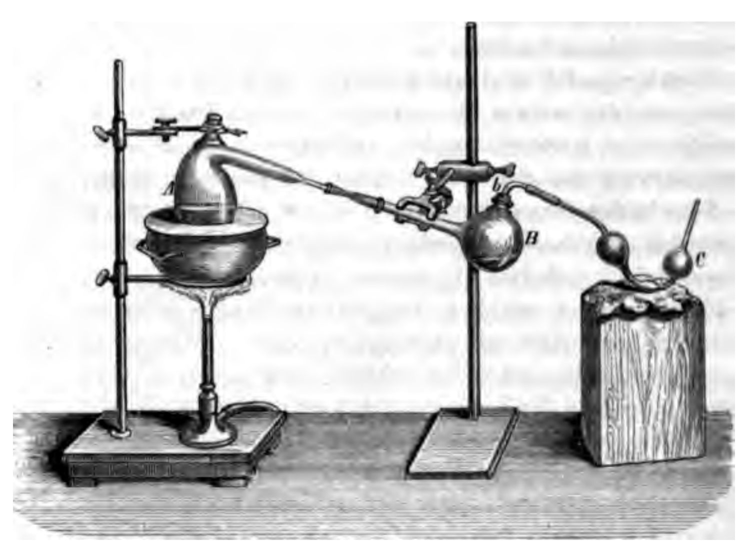



Fig. 11.

Vorlage luftdicht verbunden ist, verschliesst den Tubus der Retorte mit einem gut schliessenden Stopfen, ebenso den Tubus der Vorlage b mit einem luftdicht aufgesetzten Stopfen, der jedoch durch ein rechtwinklig gebogenes Röhrchen durchbohrt ist; durch ein Stück Kautschukrohr fügt man an das freie Ende dieses Glasröhrchens einen WILL-VARRENTRAPP-schen Apparat C (wie er zur Stickstoffbestimmung mit Natronkalk gebraucht wird), der zum Theil mit reiner Salzsäure gefüllt ist. Man setzt nun die Retorte in ein Wasserbad und erhitzt, während man die Vorlage B in kaltes Wasser setzt, der Alkohol destillirt über und führt das Ammoniak mit sich in die Vorlage über. Ist die Destillation beendigt, so giesst man das Destillat in B und die Salzsäure aus dem WILL-VARRENTRAPP'schen Kugelapparate C in eine Porcellanschale, fügt Platinchlorid hinzu bis zur orangerothen Färbung der Flüssigkeit, dampft an einem vor Ammoniak geschützten Orte auf dem Wasserbade schnell zur Trockne ein, und wäscht den Rückstand mit einer Mischung von Alkohol und Aether; bleibt ein gelber krystallinischer Rückstand von Platinsalmiak, so enthielt die untersuchte Flüssigkeit Ammoniak.

Diese Methode eignet sich zur annähernden quantitativen Bestimmung des in serösen Flüssigkeiten enthaltenen Ammoniak. Man wägt

zu dem Zwecke zunächst Kolben und Alkohol, lässt die zu prüfende Portion Flüssigkeit (etwa 50 Ccm. derselben) einfliessen, wägt abermals, unterwirft in der beschriebenen Weise das Gemenge der Destillation u. s. w. und sammelt schliesslich den erhaltenen Platinsalmiak auf gewogenem Filter, wäscht gut mit Alkohol und Aether, trocknet bei 100° und wägt. Aus dem Platinsalmiak berechnet man das enthaltene Ammoniak nach Tabelle II. (siehe Anhang).

Da bei der Zersetzung des Haemoglobin Säuren gebildet werden, so ist diese Ammoniakbestimmung für Blut nur dann richtig, wenn man vor der Destillation etwas Aetzkalk zum Blute hinzufügt; doch ist dann Zersetzung anderer Stoffe durch den Kalk zu befürchten.

2) Nachweis des Ammoniak nach der Methode von THIRY*), KUEHNE und STRAUCH**).

THIRY bediente sich zum Nachweis des Ammoniak im Blute des NESSLER'schen Reagens (vergl. §. 37.) und entwickelte das Ammoniak aus dem Blute durch allmäliges Erwärmen desselben im leeren Raume. Da das Evacuiren ein sehr wenig wirksames Mittel ist, um aus Flüssigkeiten Spuren von Gasen zu entwickeln, die reichlich bei gewöhnlichem Luftdrucke von ersteren absorbirt werden, so ist es zweckmässiger, die Austreibung des Ammoniak durch einen Strom Wasserstoffgas zu bewirken, wie es KUEHNE und STRAUCH thaten, während sie im Uebrigen den THIRY'schen Apparat beibehielten. Diese Methode ist allgemein anwendbar für seröse Flüssigkeiten und mag deshalb hier Platz finden;

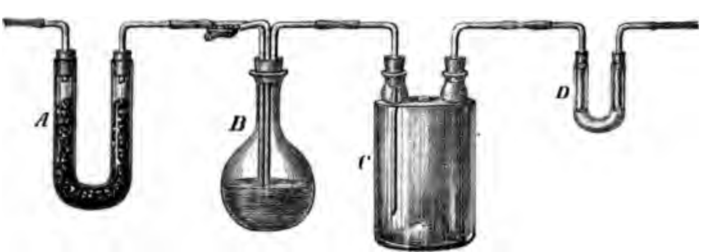



Fig. 12.

Fig. 12. erläutert die Anordnung der Apparate für diese Untersuchung. Das Uförmige Rohr A enthält mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtete Glasperlen oder Bimsteinstücke, der Kolben B dient zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeit (Blut u. s. w.), die WOULF'sche Flasche C nimmt den Schaum auf, der vielleicht aus dem Blute u. s. w.

*) Med. Centralblatt 1863. S. 150.

**) Ebendaselbst 1864. No. 36. und 37.

übergeht, das U-Röhrchen **D** enthält eine kleine Portion der NESSLER-schen Flüssigkeit. Ehe man die zu untersuchende Flüssigkeit in den Kolben **B** einfliessen lässt, entwickelt man in einem an **A** angefügten Apparate aus reinem Zink und reiner verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffgas, während die Apparate an einander gefügt sind, wie es die Zeichnung darstellt, nur ist das Röhrchen mit dem Reagens noch nicht anzufügen und das Röhrchen **a** am Kolben **B** durch Kautschukrohr und Klemme verschlossen zu halten. Nachdem der ganze Apparat mit ammoniakfreiem Wasserstoff gefüllt ist (man kann statt dessen wohl auch atmosphärische Luft durch **A**, **B** und **C** hindurchsaugen), lässt man durch das Röhrchen **a** die Flüssigkeit, die man auf Ammoniak prüfen will, in den Kolben einfliessen, schliesst dann wieder **a** durch die Klemme, fügt das Röhrchen **D** an und leitet nun einen anhaltenden Strom von Wasserstoffgas durch **A**, **B**, **C**, **D**. Enthält die Flüssigkeit in **B** freies Ammoniak, so wird dasselbe in die Flüssigkeit in **D** getrieben und es entsteht dann in derselben ein brauner oder gelblicher Niederschlag. Tritt trotz längerem Durchleiten des Gases kein Niederschlag in **D** ein, so erwärmt man nun allmälig den Kolben durch ein Wasserbad und beobachtet, ob jetzt ein Niederschlag im NESSLER'schen Reagens entsteht. Der Nachweis ist noch möglich bei einem Gehalte von 0,0001 pCt. Ammoniak in der zu prüfenden Flüssigkeit.

Im Blute fanden KUEHNE und STRAUCH kein Ammoniak nach dieser Methode, wenn sie nicht über 40° erhitzten; bei 68° bis 70° dagegen stellte sich stets Niederschlag im Reagens ein, wie sie fanden verursacht durch Ammoniak, welches bei der Coagulation der Albuminstoffe frei wird. Schon THIRY hatte ohne Erwärmen kein Ammoniak erhalten. Nicht ganz so scharf ist der Nachweis des Ammoniak, wenn man sich statt des NESSLER'schen Reagens der Lösung von Quecksilberchlorid und Kali (vergl. Seite 64.) bedient; eine schwache alkoholische Hämatoxylinlösung steht dagegen dem erstern Prüfungsmittel an Genauigkeit durchaus nicht nach und bietet noch den Vortheil, dass nicht so leicht Täuschungen bei Anwendung dieses Reagens möglich sind. Das NESSLER'sche Reagens wird nämlich durch Arsen- und Antimonwasserstoff zunächst ebenso gelbroth gefällt, als durch Ammoniak, beim reichlicheren Einleiten dieser Gase entstehen eben so wie durch Schwefelwasserstoff schwarze Niederschläge; es ist aus diesem Grunde zweckmässig, das aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelte Wasserstoffgas durch eine Lösung von salpetersaurem Silber gehen zu lassen, ehe es in die U-Röhre **A** eintritt, wenn man sich des NESSLER'schen Reagens durchaus bedienen will.

3) Das Verfahren von E. BRUECKE*) stützt sich gleichfalls auf die Empfindlichkeit des NESSLER'schen Reagens, ist aber einfacher. Die zu prüfende Flüssigkeit, Blut, Serum u. dergl. wird in eine flache Glas-

*) E. BRUECKE Sitzungsber. d. Wien. Acad. d. Wiss. 1868. 8. Januar.

dose gebracht, dieselbe mit einem aufgeschliffenen Glasdeckel bedeckt. An der untern Seite des Deckels ist mittelst Wachs ein weisser sorgfältig gereinigter Porcellanscherben angeklebt und dieser mit völlig ammoniakfreier verdünnter Schwefelsäure- oder Oxalsäure- oder Weinsäure-Lösung befeuchtet. Zum dichteren Verschlusse wird der Rand der Dose etwas geölt. Nachdem die Flüssigkeit in der Dose eine Stunde oder mehrere Stunden bei 18°—20° gestanden hat, wird durch Auftröpfeln von NESSLER'schem Reagens auf dem Porcellanscherben, welcher natürlich die Flüssigkeit in der Dose nicht berührt haben darf, auf Ammoniak geprüft. BRUECKE wies nach dieser Methode Ammoniakentwickelung aus frischem Blute, Speichel, Harn u. s. w. nach.

**Bestimmung des Gehaltes an festen Stoffen und Wasser in serösen Flüssigkeiten.**

215. In ein kleines Porcellanschälchen, welches nebst einem Uhrglase als Deckel dazu gewogen ist, lässt man aus einer Bürette 10 bis 30 Ccm. der zu untersuchenden Flüssigkeit genau abgemessen einfliessen (oder man wägt die Portion im Schälchen ohne zu messen) und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Wenn keine Wasserabgabe mehr zu bemerken ist, erhält man den Rückstand einige Stunden, nöthigenfalls ein Paar Tage auf 100° oder (noch besser) man bringt es einige Tage in das Vacuum über Schwefelsäure. Sobald der Rückstand hier möglichst getrocknet ist, erhitzt man im Luftbade auf 110—120°, lässt über Schwefelsäure erkalten und wägt; erhitzt dann nochmals auf fast 120° und wägt nach dem Erkalten und wiederholt diese Procedur so lange, bis die letzte Wägung in ihrem Resultate mit der vorletzten übereinstimmt. Die Wägung ergiebt das Gewicht der festen Stoffe für die abgemessene Quantität Flüssigkeit und man berechnet nach diesem Resultat den Gehalt für 100 Ccm. der untersuchten Flüssigkeit. Vermuthet man im Transsudate u. s. w. Harnstoff oder andere leicht in der Hitze zersetzliche Substanzen, so trocknet man bei einer 110° nicht viel übersteigenden Temperatur, aber um so anhaltender. Will man in dem so erhaltenen Rückstande die Extractivstoffe oder Salze noch bestimmen, so verfährt man nach §. 219.

**Bestimmung des Gehaltes an Albuminstoffen in serösen Flüssigkeiten.**

216. Mit Ausnahme gewisser Flüssigkeiten enthalten alle serösen Transsudate hauptsächlich Serumalbumin; der Gehalt an fibrinbildenden Substanzen u. s. w. ist so gering, dass es weder für die eine noch für

die andere Bestimmungsmethode von Wichtigkeit ist, auf ihre Anwesenheit speciell Rücksicht zu nehmen. Will man die fibrinbildenden Substanzen selbst bestimmen, so würde man mindestens 100 Ccm. der Flüssigkeit auf 2 Liter mit Wasser verdünnen müssen, einige Tropfen sehr verdünnter Essigsäure hinzufügen, Kohlensäure bis zur Sättigung einleiten, einen Tag stehen lassen, die klare Flüssigkeit abgiessen, den Niederschlag in einer neuen Portion Wasser zertheilt auf das gewogene Filter bringen, schnell auswaschen, bei 120° trocknen und nach dem Erkalten wägen. Es sind derartige Bestimmungen noch wenig ausgeführt.

Um die Albuminstoffe im Ganzen zu bestimmen, kann man unter 3 Methoden wählen, da man 1) durch Circumpolarisation, 2) durch Coagulation durch Kochen unter Zusatz von Essigsäure, 3) durch Eindampfen unter Zusatz von ein Paar Tropfen Essigsäure zur Trockne und Extraction des Rückstandes mit Alkohol und Wasser diese Bestimmung ausführen kann. Die erste Methode gestattet in wenigen Minuten hinreichend genaue Bestimmung, wenn die Flüssigkeit klar und nicht zu dunkel gefärbt ist, die zweite ist die allgemein anwendbare und bei guter Ausführung hinlänglich genau, die dritte ist sehr umständlich und nur zu wählen, wenn zugleich die Extractivstoffe bestimmt werden sollen.

### Bestimmung des Albumingehaltes durch Circumpolarisation.

217. Frische seröse Flüssigkeiten sind, wenn keine Blutkörperchen beigemengt sind, gewöhnlich durch eine einfache Filtration völlig klar zu erhalten. Man füllt mit der filtrirten Flüssigkeit eine 0,2 m. lange Röhre und prüft mit dem Ventzke-Soleil'schen Apparate die Circumpolarisation. Ist die Flüssigkeit zu stark getrübt oder zu dunkel gefärbt, als dass man eine genaue Beobachtung des Farbenwechsels anstellen könnte, so füllt man eine 0,1 m. lange Röhre oder nur eine solche von 0,05 m. Länge. Natürlich ist die Genauigkeit um so grösser, je länger die Flüssigkeitsschicht und je heller die Flüssigkeit selbst ist; man hat also die passende Länge für jede Flüssigkeit zu ermitteln, was ohne Schwierigkeit schnell geschieht. Die Bestimmung führt man dann ganz in der Weise aus, wie es in §. 22. und für den eiweisshaltigen Harn in §. 198. ausführlich beschrieben ist.

Da die fibrinbildenden Substanzen eine etwas höhere spec. Drehung haben als das Serumalbumin, so wird die Bestimmung meist um ein Minimum zu hoch ausfallen, doch ist dies zu unbedeutend, als dass eine Correction nöthig wäre.

Als Beispiel mag folgendes dienen: Eine Hydroceleflüssigkeit zeigt in einer 0,2 m. langen Röhre damit gefüllt im VENTZKE'schen Saccharimeter ungleiche Färbung beider Hälften des Gesichtsfeldes, während die 0 des Nonius auf der 0 des Scala steht; es werden die Compensatoren geschoben, bis die Farben beider Hälften des Gesichtsfeldes gleich sind; die Ablesung auf der Scala ergiebt, dass der 0-Strich des Nonius um 10,7 Scalentheile nach links steht; eine 0,1 m. lange Flüssigkeitsschicht würde also halb so weit, nämlich 5,35 Scalentheile nach links gedreht haben, die Flüssigkeit enthält also in 100 Ccm. 5,35 grm. Albumin, wenn kein Zucker zugegen ist.

Nur in diabetischen Flüssigkeiten hat man sich zu überzeugen, ob nicht die Circumpolarisation durch den Zuckergehalt beeinträchtigt ist. Man fällt zu dem Zweck 50 Ccm. der Flüssigkeit mit 200 Ccm. Alkohol kalt, filtrirt, dampft bei mässiger Wärme auf ein kleines Volumen ab, filtrirt nöthigenfalls nochmals, verdünnt mit Wasser, bis das Volumen wieder 50 Ccm. beträgt und untersucht diese Flüssigkeit im Polarisationsapparate. Wenn sich z. B. jetzt 0,3 Scalentheile Rechtsdrehung zeigten bei 0,2 m. Länge der Flüssigkeitsschicht, während mit dem Eiweiss 10,7 Scalentheile Linksdrehung ermittelt wurden, so würden 0,3 Scalentheile für Albumin vom Zucker neutralisirt sein, die Drehung des Albumin ohne Zucker würde 11,0 nach links gewesen sein und 100 Ccm. der Flüssigkeit enthielte neben 0,15 grm. Zucker 5,5 grm. Albumin.

### Bestimmung des Albumingehaltes durch Coagulation und Wägung.

218. 50 bis 100 Ccm. Wasser werden in einer Porcellanschale zum Kochen erhitzt und in das siedende Wasser eine kleine gemessene oder gewogene Menge des zu untersuchenden Serum u. s. w. (etwa 15 bis 20 Ccm.) eingetragen. Man erhält darauf noch einige Minuten im Sieden, während man mittelst eines Glasstabes Tröpfchen verdünnter Essigsäure solange hinzuspritzt, bis die Gerinnung des Albumin grossflockig und die Flüssigkeit klar erscheint, filtrirt dann durch ein gewogenes Filter, wäscht mit Wasser, endlich mit kochendem Alkohol aus, trocknet Filter und Albumin im Luftbade bei 120°, lässt erkalten über Schwefelsäure und wägt. Man wiederholt Trocknen und Wägen, bis das Gewicht constant bleibt. Die Resultate fallen gewöhnlich ein Wenig zu niedrig aus, da etwas von den Albuminstoffen in Lösung bleibt.

## Bestimmung der Albuminstoffe, Extractivstoffe, Fette und Salze in Blutserum und anderen serösen Flüssigkeiten.

219. Zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes seröser Flüssigkeiten an Eiweissstoffen, Fetten, Salzen, Extractivstoffen u. s. w. hat sich das folgende Verfahren am Besten bewährt und wird deshalb, obwohl es unter Umständen (vergl. unten) in mancher Hinsicht abzuändern ist, allein hier ausführlich beschrieben.

Eine Quantität von 20 bis 50 grm. oder ebensoviel Cubiccentimeter von der Flüssigkeit wird genau abgemessen oder gewogen, in einem hinreichend geräumigen Becherglase mit dem drei- bis vierfachen Volumen Weingeist kalt gemischt, einige Stunden kalt stehen gelassen, dann der Niederschlag auf einem gewogenen aschefreien Filter gesammelt und zunächst mit Weingeist, darauf mit heissem absoluten Alkohol, sodann mit Aether und Alkohol, zuletzt mit warmem Wasser sorgfältig ausgewaschen. Nur Eiweissstoffe und in Wasser unlösliche Salze bleiben bei dieser Behandlung ungelöst zurück, wenn die Flüssigkeit frei von zelligen Elementen und frei von Blutfarbstoff war; auch andere Farbstoffe bleiben zum Theil im Albuminniederschlage, sind aber dann stets nur in sehr geringer Quantität vorhanden. Ein sehr kleiner Theil der Albuminstoffe geht in das weingeistige Extract über und wird später besonders abgeschieden.

Das Filter mit den Eiweissstoffen wird zur Entfernung des Wassers noch einmal mit etwas Weingeist gewaschen, dann im Luftbade längere Zeit getrocknet, schliesslich bei 120° über Schwefelsäure erkalten lassen, gewogen, nochmals getrocknet und gewogen zur Controle darüber, ob kein weiterer Gewichtsverlust beim Trocknen mehr eintritt. Filter und Niederschlag werden dann in einer offenen kleinen Porcellanschale bis zur Entfernung der Kohle geglüht, die zurückbleibende Asche nach Erkalten über Schwefelsäure gewogen.

Durch die obigen vorgeschriebenen Extractionen werden erhalten 1) ein weingeistiger, 2) ein alkoholischer und ätherischer, 3) ein wässriger Auszug.

Der weingeistige Auszug wird zunächst auf dem Wasserbade bei mässiger Wärme verdunstet, der Rückstand mit dem zweiten Auszuge (dem alkoholischen und ätherischen) übergossen, die Lösung abfiltrirt durch ein kleines gewogenes aschefreies Filter, mit mehreren Portionen zunächst von absolutem Alkohol, endlich einigen Portionen Aether alles Lösliche abfiltrirt und ausgewaschen, der jetzt bleibende Rückstand mit dem oben unter 3. bezeichneten wässrigen Auszug übergossen, durch

das gleiche Filter aber in ein anderes Becherglas filtrirt, noch einige Male mit Wasser ausgewaschen und alles Ungelöste auf dem Filterchen gesammelt. Dieser Rest auf dem Filterchen gehört noch zu den Eiweissstoffen und wird wie diese bei 120° getrocknet, gewogen, verascht und die Asche gewogen (am Einfachsten gleich mit der obigen Hauptportion zusammen in dieser Weise behandelt).

Der wässrige Auszug enthält jetzt sämmtliche in Wasser lösliche, in Alkohol oder Aether unlösliche Stoffe der untersuchten serösen Flüssigkeit, er wird in kleiner Porcellanschale auf dem Wasserbade verdunstet, der Rückstand bei 110°—115° getrocknet, über Schwefelsäure erkalten lassen, gewogen, bei sehr mässiger Glühhitze verascht und die Asche gewogen.

Das alkoholische und ätherische Extract, welches also neben Harnstoff, Zucker, Chlornatrium auch Cholesterin, Fette, Lecithin enthalten kann, wird abermals bei mässiger Wärme (nicht über 70°) im Wasserbade, zuletzt am Besten mit der Luftpumpe über Schwefesäure verdunstet, der Rückstand mit Aether ausgezogen, durch kleines Filter in einer Kochflasche filtrirt, mit mehreren Portionen Aether nachgewaschen, der ungelöst bleibende Rückstand mit Wasser aus dem Becherglase und vom Filter in ein Porcellanschälchen gespült, auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet, im Luftbade bei 100°—110° getrocknet, nach Erkalten über Schwefelsäure gewogen, dann bei mässiger Glühhitze verascht und die im Exsiccator erkaltete Asche gewogen.

Von dem (wie eben beschrieben) erhaltenen Aetherauszuge endlich wird zunächst der grösste Theil des Aethers abdestillirt, dann in ein Becherglas ausgegossen und mit etwas Alkohol und Aether nachgespült, nach Verdunsten des Aethers auf dem Wasserbade bei mässiger Wärme wird über Schwefelsäure mit der Luftpumpe völlig getrocknet und schnell gewogen, dann der Masse ein Ueberschuss von Aetzkali in absolutem Alkohol gelöst hinzugefügt, diese Mischung auf dem Wasserbade ein Paar Stunden im schwachen Sieden erhalten, endlich der Alkohol verdunstet. Die zurückbleibende Masse von Seifen, Cholesterin, Neurin, glycerinphosphorsaurem Kali, Glycerin, Aetzkali wird in nicht zu wenig Wasser gelöst. Diese Lösung in einer Flasche mit der ungefähr gleichen Menge Aether geschüttelt, der Aether nach einiger Zeit abgegossen, die alkalische wässrige Lösung noch einige Male in gleicher Weise mit Portionen Aether behandelt. Von den vereinigten ätherischen Lösungen wird dann der grösste Theil des Aethers abdestillirt, der Rückstand in ein kleines Becherglas ausgeschüttet, mit etwas Alkohol und Aether nachgespült, auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet;

es bleibt Cholesterin zurück oft verunreinigt mit ein wenig Seife, welche durch Waschen mit etwas Wasser leicht entfernt werden kann. Das Cholesterin wird bei 100° getrocknet und nach Erkalten im Exsiccator gewogen.

Die wässrige durch Aether von Cholesterin befreite Lösung von Seifen, Aetzkali u. s. w. wird dann mit Ueberschuss von Salpeter versetzt, zur Trockne in einer Silber- oder Platinschale verdunstet, der Rückstand bis zur Entfernung der Kohle geschmolzen, die Schmelze nach dem Erkalten in heissem Wasser gelöst, im Becherglase mit starker reiner Salpetersäure unter guter Bedeckung des Glases stark sauer gemacht, einige Zeit im offenen Glase zur Entfernung der Untersalpetersäure auf dem Wasserbade digerirt, dann mit Lösung von molybdänsaurem Ammoniak in Salpetersäure gefällt, 12 Stunden stehen gelassen. Der darauf abfiltrirte nicht weiter zu waschende Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammoniak ist in verdünntem Aetzammoniak zu lösen, die Lösung mit klarer ammoniakalischer Magnesialösung zu fällen, 12 Stunden kalt stehen zu lassen, dann der Niederschlag auf kleinem Filter zu sammeln, mit verdünntem Ammoniak sorgfältig zu waschen, zu trocknen, heftig zu glühen bis zur Entfernung der Kohle und (nach Erkalten im Exsiccator) zu wägen.

### Berechnung und Zusammenstellung der Resultate.

Nach dem beschriebenen Gange ist zunächst das Gewicht der Eiweissstoffe + unlöslicher Salze, dann das Gewicht der letzteren für sich allein bestimmt, durch Abzug des letzteren Gewichtes von ersterem wird also das Gewicht der reinen Eiweissstoffe erhalten, ebenso werden natürlich die Gewichte der in Alkohol unlöslichen und der in Alkohol löslichen Extractivstoffe gefunden. Die Aschen des Wasser- und des Alkoholauszugs zusammen geben das Gewicht der löslichen Salze*). Vom Aetherauszug ist zunächst das Gewicht der Summe der festen Bestandtheile, dann das Gewicht speciell des Cholesterins bestimmt, endlich ist möglichst genau die im Lecithin enthaltene Phosphorsäure als phosphorsaure Magnesia bestimmt. Das gefundene Gewicht der phosphorsauren Magnesia multiplicirt mit der Zahl 7,2748 giebt die Quantität Lecithin des Aetherauszugs; zieht man dann die Summe der Gewichte des Cholesterin und Lecithin vom Gewichte des ganzen Aether-

*) Genauer ist es freilich die ganzen Aschen nach den angegebenen Bestimmungen zu vereinigen, mit Wasser zu kochen, durch aschefreies Filter zu filtriren, den ungelöst gebliebenen Theil mit dem Filterchen zu trocknen, zu glühen und nach Erkalten zu wägen.

auszugsrückstandes ab, so erhält man das Gewicht der Fette, die in diesem Extracte enthalten sind, vorausgesetzt dass, wie es gewöhnlich der Fall ist, weder freie fette Säuren noch Farbstoffe oder andere in Aether lösliche Stoffe in wesentlicher Quantität vorhanden waren.

Schliesslich sind die sämmtlichen für Eiweissstoffe, Extractivstoffe, Salze u. s. w. gefundenen Werthe für 100 grm. oder 100 Ccm. Flüssigkeit zu berechnen.

Enthält eine seröse Flüssigkeit viel Alkali, so dass gar keine oder sehr unvollkommene Gerinnung beim Kochen derselben eintritt, so ist es zweckmässig vor dem Zusatz des Weingeist mit Essigsäure zu neutralisiren, obwohl dadurch das Gewicht der in Alkohol löslichen Extractivstoffe um die Differenz der Aequivalentgewichte der Essigsäure und der Kohlensäure zu hoch gefunden werden muss.

Der bisher am meisten benutzte Gang der Analyse seröser Flüssigkeiten verlangte Abdampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade, Trocknen und Pulverisiren des Rückstandes und Extraction desselben succesive mit Aether, Alkohol, Wasser. Obwohl diese Methode einfacher und zweckmässiger erscheinen kann, bietet sie hinsichtlich des Trocknens, Pulverisirens und Extrahirens derartiger sehr compacter und zäher Rückstände ohne Verlust sehr bedeutende Schwierigkeiten, besonders wenn man Blut auf diese Weise behandelt, ausserdem wird dabei das Lecithin grösstentheils zersetzt und unbestimmbar.

Nach der hier gegebenen allgemein anwendbaren Methode können ausser den Transsudaten, Blut sowie Serum auch der grösste Theil der übrigen thierischen Flüssigkeiten auf den Gehalt an Extractivstoffen, Eiweissstoffen, Salzen untersucht werden. Auch Amniosflüssigkeit ist in jeder Hinsicht wie eine seröse andere Flüssigkeit nach den geschilderten Methoden zu behandeln, sie enthält Albumin, Caseïn oder fibrinplastische Substanz (?) Kreatin, Harnstoff, Milchsäure, und eine Zuckerart, die wahrscheinlich mit Traubenzucker identisch ist. Die Flüssigkeiten des Auges, humor aqueus und vitreus enthalten gleichfalls die Bestandtheile der Transsudate, der humor vitreus zugleich Schleimgewebe, das noch nicht untersucht ist (ausfällbar durch Kochsalz). Ecchinococcenflüssigkeit ist frei von Albuminstoffen, enthält Traubenzucker, Inosit, Bernsteinsäure und viel Chlornatrium.

---

## IV. Untersuchung des Blutes.

### Allgemeines.

220. Das Blut der Wirbelthiere enthält ausser dem Plasma, dessen Untersuchung nach den im vorigen Capitel gegebenen Methoden ausgeführt wird, in den rothen Blutkörperchen einen Bestandtheil, der der chemischen Untersuchung dieser für den thierischen Organismus wichtigsten Flüssigkeit bedeutende Schwierigkeiten in den Weg legt. Diese

Schwierigkeiten beruhen weniger auf der complicirten chemischen Zusammensetzung dieser Körperchen als auf der grossen physikalischen und chemischen Veränderlichkeit, welche sie im Ganzen und in ihren chemischen Bestandtheilen zeigen.

Wenn Blut aus einer Ader gelassen wird, so gerinnt es durch Fibrinbildung meist schnell zur gallertigen Masse, welche unter allmäliger Zusammenziehung der Gallert etwas Blutserum als klare gelbe Flüssigkeit austreten lässt. Der Process der Fibrinausscheidung selbst hat nichts für das Blut charakteristisches, doch zeigt er Variationen, die mit bestimmten pathologischen Vorgängen auf's Engste verknüpft sind und es ist daher die Untersuchung dieses Vorganges nach §. 222. speciell von Wichtigkeit. Eine Isolirung der rothen Blutkörperchen von dem Plasma, oder im defibrinirten Blute vom Serum, ist nur insoweit ausführbar, als es wohl gelingt, die Blutkörperchen entweder sich senken zu lassen und die klare Flüssigkeit abzugiessen oder nach Zusatz verdünnter Salzlösungen zum defibrinirten Blute die Senkung der Blutkörperchen geschehen zu lassen. Im ersteren Falle sind die Blutkörperchen selbst unverändert, aber in ihren Interstitien befindet sich noch sehr viel Blutserum, im zweiten Falle kann man durch Abgiessen der Flüssigkeit von den abgeschiedenen Blutkörperchen, Mengung der letztern mit einer neuen Quantität verdünnter Salzlösung und noch öfterer Wiederholung dieser Procedur die Stoffe des Serum völlig entfernen, aber es bleibt hier eine nur auf Umwegen bestimmbare Quantität der Waschflüssigkeit in den Zwischenräumen der abgeschiedenen Blutkörperchen und diese selbst zeigen eine Veränderung der Form, welche ohne Zweifel auch mit Veränderung der chemischen Zusammensetzung Hand in Hand geht. Die grosse Weichheit und Verschiebbarkeit der Blutkörperchen und die Elasticität, durch welche sie im Stande sind, wenn auf sie ein Druck von einer Seite ausgeübt wird, eine andere Gestalt anzunehmen, ohne wesentlichen starren Widerstand zu leisten, nach Aufhören des Druckes aber in ihre frühere Form zurückzukehren, macht sie fähig, durch Capillaren des Körpers hindurchzuschlüpfen, deren Lumen geringeren Durchmesser besitzt als die Blutkörperchen selbst. Dieselben physikalischen Eigenschaften machen es unmöglich, durch Filtration Blutkörperchen und Serum von einander zu trennen. Zwar kann man die Starrheit der Blutkörperchen sehr wesentlich erhöhen durch Salzzusatz zum Blute, aber auch dann ist die Filtration noch eine unvollkommene, ein Theil der Blutkörperchen geht durchs Filter.

Eine weitere Schwierigkeit für die Untersuchung verursacht die Löslichkeit der Blutkörperchen in Wasser. Fällt ein Tröpfchen Wasser

in eine selbst grosse Quantität Blut, so wird das ganze Serum roth gefärbt und die einmal zerstörten Blutkörperchen sind unwiederbringlich verloren. Es ergiebt sich hieraus, dass die Farbe eines Blutserum nur beurtheilt werden kann, dass überhaupt eine genügende Untersuchung des Blutes nur dann ausführbar ist, wenn jeder Tropfen Wasser vermieden wird, sobald man eine Trennung der beiden Bestandtheile des Blutes, des Plasma (oder nach dem Defibriniren) des Serum und der Blutkörperchen bezweckt. Dies bietet aber praktisch einige Schwierigkeit. Fängt man warmes Blut in einem kalten Gefässe auf, so beschlägt die Wandung des Gefässes mit Wassertröpfchen durch die Verdunstung aus dem Blute; um daher schon beim Auffangen des Blutes vom Menschen oder warmblütigen Thieren eine Zerstörung einzelner Blutkörperchen zu vermeiden, ist es erforderlich, das Gefäss, in welches das Blut aufgefangen werden soll, vorher auf die Temperatur des Blutes zu erwärmen und will man das Serum längere Zeit von Blutfarbstoff frei halten, so ist das Gefäss mit Blut völlig anzufüllen und zu schliessen, da sonst der Theil des Gefässes über der Flüssigkeit sich schneller abkühlt als das Blut und dann doch mit einem Wasserniederschlag, der bald in das Blut hinabrinnt, bedeckt wird.

Die Lösung der Blutkörperchen wird aber nicht allein herbeigeführt durch Wasserzusatz, sondern das Gefrieren und Wiederaufthauen, electrische Schläge durch das Blut geleitet haben dieselbe Wirkung; auch beim Evacuiren der Gase des Blutes werden die Blutkörperchen zum Theil zerstört und ist der Inhalt der Blutkörperchen krystallisirbar, so tritt unter diesen Verhältnissen Krystallbildung ein. Das Gefrieren und Wiederaufthauen wirkt wahrscheinlich nur dadurch, dass das krystallinisch sich ausscheidende Wasser beim Aufthauen die Blutkörperchen in seiner Nähe löst, ebenso ist es beim Evacuiren der Gase unmöglich zu vermeiden, dass im leeren Raume verdunstendes Wasser an den Wandungen in das Blut zurückrinnt und am Orte des Einfliessens Blutkörperchen löst. Die Wirkung der electrischen Schläge ist vielleicht eine mechanische, wahrscheinlich auch durch Diffusionsströme bedingte.

### Chemische Zusammensetzung der rothen Blutkörperchen.

221. Die chemische Zusammensetzung der Blutkörperchen is nicht sehr complicirt. Sie enthalten, wenn sie unter dem Mikroskope kernlos erscheinen (Menschen- und Säugethier-Blut), Haemoglobin und nur Spuren eines Eiweisskörpers, phosphorsaures Alkali, etwas Cholesterin,

Lecithin und keine Fette*). Enthalten die Blutkörperchen dagegen Kerne (Vogel-, Amphibien-, Fisch-Blut), so ist das Verhältniss des Haemoglobins zu den Albuminstoffen ein anderes, die letzteren sind bei Weitem reichlicher vorhanden, auch Phosphate, Cholesterin und Lecithin sind zugleich vermehrt. Wasser enthalten die Blutkörperchen 2 bis 3mal so viel als feste Stoffe, die kernhaltigen Blutkörperchen der Vögel sind relativ wasserärmer.

Wenn man das Blut schlägt, durch ein Tuch colirt und mit dem etwa 10fachen Volumen einer Mischung von 1 Volumen concentrirter Chlornatriumlösung und 9 Volumen Wasser mischt, darauf einen Tag stehen lässt, so zeigen sich die Blutkörperchen grösstentheils als schlammiger Niederschlag am Boden abgesetzt. Giesst man die Flüssigkeit ab und behandelt den Niederschlag wiederum mit einer auf das 10fache Volumen mit Wasser verdünnten Chlornatriumlösung und lässt einen Tag stehen, so erhält man als Niederschlag die von Blutserum so gut wie ganz befreiten Blutkörperchen. Uebergiesst man diesen Niederschlag mit Wasser ohne viel umzurühren, so löst sich das Haemoglobin und eine gallertige Gerinnung bleibt ungelöst, welche durch Schütteln mit Wasser und Aether besser ausgefällt wird und dann leicht durch Filtration getrennt werden kann. Der so erhaltene Körper ist unlöslich in Wasser, grösstentheils leicht löslich auf Zusatz einer Salzlösung, auch in Wasser, welches 0,1 pCt. reiner Salzsäure enthält, ist er löslich, gehört also zu den Globulinen.

Nie fehlt diese Substanz in den rothen Blutkörperchen vollständig und sie ist es wahrscheinlich, die das sogenannte Stroma derselben bildet.

Die kernhaltigen Blutkörperchen der Vögel geben bei Behandlung mit Wasser und Aether reichlichen Niederschlag von Albuminstoffen, die sich zum grössten Theil ähnlich dem Fibrin verhalten, z. B. in Chlornatriumlösung gallertig quellen, indem sich nur ein kleiner Theil löst. Auch in sehr verdünnter Salzsäure löst sich nur wenig davon auf.

Hat man die Lösung der Blutkörperchen durch Schütteln mit Wasser und Aether bewirkt, so giebt dann der abgegossene Aetherauszug beim Verdunsten Cholesterin, Lecithin, auch etwas gelben Farbstoff, die nach den in der dritten Abtheilung angegebenen Regeln untersucht werden; eine nicht geringe Quantität von Lecithin bleibt jedoch in der wässrigen Lösung und kann aus derselben nur durch Fällen mit viel warmem Alkohol unter Zersetzung des Blutfarbstoff erhalten werden.

*) Bei der Untersuchung des Blutes verschiedener Säugethiere und Vögel wurde in den Blutkörperchen nur Cholesterin und Lecithin, aber kein Fett nachgewiesen.

Das Haemoglobin geht bei der beschriebenen Behandlung mit Wasser meist einfach in Lösung über, die Blutkörperchen vieler Thiere, als Meerschweinchen-, Ratten- auch Hundeblut u. s. w. liefern jedoch dabei Krystalle von Haemoglobin, wenn nicht sehr viel Wasser zugesetzt war. Die Blutkörperchen haben einen variablen Gehalt an Gasen, besonders an Sauerstoff, da es jedoch nicht im Plane dieser Anleitung liegt, die Untersuchung der Gase im thierischen Körper zu behandeln, sind auch alle den Gasgehalt der Blutkörperchen betreffenden Verhältnisse nicht besprochen.

Alle Untersuchungen des Blutes auf Körper, die nicht den Albuminstoffen zugehören, also auf Zucker, Gallenstoffe, Leucin, Kreatin u. s. w. werden nach den Methoden ausgeführt, welche für seröse Flüssigkeiten in den §§. 212. bis 216. angegeben sind, die Gegenwart der Blutkörperchen bietet für diese Untersuchung kein Hinderniss. Zur Untersuchung der Bestandtheile des Blutserum lässt man das Blut gerinnen, giesst nach einiger Zeit das Serum ab und untersucht dies nach den früher beschriebenen Methoden.

### Die Gerinnung des Blutes.

222. Wird das Blut von Menschen und Thieren aus der Ader gelassen, so gerinnt es gewöhnlich in wenigen Minuten. Erheblich verlängert wird die Zeit, welche bis zur Gerinnung verstreicht, wenn man das Blut in einem durch Eis gut gekühlten Gefässe auffängt und ruhig darin stehen lässt. Es gerinnt schnell bei höherer Temperatur und bei geringem Salzgehalt; durch Zusatz von Salzlösungen, besonders salpetersauren Salzen, auch schwefelsaurer Magnesia wird die Gerinnung erheblich verlangsamt oder bei grösserem Salzzusatz ganz verhindert; sie tritt dann ein, wenn man das Gemisch mit Wasser verdünnt.

Reichlicher Gehalt an Kohlensäure und Mangel an Sauerstoff im Blute verlangsamt gleichfalls die Gerinnung.

Zuweilen gerinnt das Blut in den Leichen binnen 12 Stunden nicht, gerinnt aber sowie es aus den Adern gelassen wird; in andern Fällen gerinnt es aus der Ader gelassen theilweise, kann filtrirt werden, liefert dann nach einiger Zeit wieder eine Gerinnung u. s. w. (Fibrin langsamer Gerinnung), in wieder anderen Fällen gerinnt es gar nicht, doch ist dies sehr selten. Die Ursachen dieser Verschiedenheiten des Blutes bei verschiedenen Krankheiten sind noch nicht genügend untersucht, im Ganzen kann man jedoch so viel bis jetzt als ausgemacht ansehen:

1) Das Blut gerinnt alles übrige gleich gesetzt um so schneller, je

verdünnter wässriger es ist, daher schnelle Gerinnung nach Blutverlusten und bei Hydrämischen.

2) Das Blut gerinnt um so langsamer, je ärmer an Sauerstoff und reicher an Kohlensäure es ist.

Die Gerinnung des Blutes ist ferner um so fester, elastisch zäher, je wasserreicher und je ärmer an Blutkörperchen, rothen und farblosen, das Blut ist. Ein wasserarmes (Cholera), an rothen Blutkörperchen (Plethora) oder farblosen Blutzellen (Leukämie) reiches Blut giebt lockere leicht zerdrückbare Gerinnung.

Mischt man dem Blute ein Wenig Aetzalkali oder hinreichende Quantität Essigsäure zu, ehe es geronnen ist, so tritt keine Gerinnung ein. Durch Quirlen oder Schlagen des Blutes mit einem Stäbchen wird die Gerinnung beschleunigt und das Fibrin scheidet sich in Flocken und elastischen Fasern aus.

### Bestimmung des Fibringehaltes im Blute oder Plasma.

223. Zur Bestimmung des Fibringehaltes im Blute benutzt man mit Vortheil ein kleines Becherglas, welches mit einer Kautschukkappe geschlossen ist (Fig. 13.). Durch einen kleinen Röhrenansatz in der Mitte des Kautschuküberzuges steckt man den Stiel eines ruderförmigen Fischbeinstäbchens, so dass der untere breite Theil desselben fast den Boden des Becherglases berührt, wenn die Kautschukkappe über dasselbe gezogen ist.


Fig. 13.

Man wägt den so vorbereiteten und gut getrockneten Apparat, nimmt den Kautschuküberzug ab, fängt eine Portion von 30 bis 40 Ccm. des zu untersuchenden Blutes darin unmittelbar aus der Ader auf (zur Bestimmung im Plasma hebt man die entsprechende Portion aus dem im Eis stehenden Plasma mit einer Pipette hinein) zieht die Kautschukkappe über, schlägt nun das Blut etwa 10 Minuten lang und wägt nach dem völligen Erkalten. Man ist auf diese Weise im Stande, das Schlagen des Blutes auszuführen, ohne durch Verdunstung Gewichtsverlust desselben herbeizuführen. Nachdem das Gewicht des Blutes ermittelt ist, hebt man den Kautschuküberzug ab, füllt das Becherglas fast ganz mit Wasser, rührt stark um und lässt das Fibrin sich absetzen, giesst darauf die klare Flüssigkeit in ein anderes Becherglas ab und bringt mit einer neuen Portion Wasser, dem einige Tropfen Kochsalzlösung zugesetzt

sind, das Fibrin auf ein kleines gewogenes Filter und wäscht mit reinem Wasser so lange aus, bis die ablaufende Flüssigkeit völlig farblos und das Fibrin selbst höchstens hellrosaroth gefärbt erscheint. Mit einer reinen Pincette gelingt es leicht Fibrinfasern, die am Fischbeinstäbchen haften, abzunehmen und dem übrigen auf dem Filter zuzufügen. Schliesslich wäscht man das Fibrin noch einige Male mit siedendem Alkohol, um eingeschlossene Fette zu lösen und zu entfernen, trocknet dann Filter und Fibrin bei 110°—120° im Luftbade und wägt nach dem Erkalten über Schwefelsäure.

Es ist im Falle, dass eine ganze Analyse des Blutes ausgeführt werden soll, zweckmässig, die abgegossenen und abfiltrirten Flüssigkeiten (jedoch ohne die letzten alkoholischen Filtrate) zu sammeln, da man diese Lösung zur Bestimmung des Haemoglobingehaltes des Blutes mit Vortheil benutzen kann.

Der Zusatz von etwas Chlornatrium zu der zweiten Portion des Waschwassers hat den Zweck, die niederfallende fibrinoplastische Substanz, die grossentheils aus den Blutkörperchen stammt und beim Verdünnen des Blutes mit Wasser gefällt wird, zu lösen. Bei Säugethierblut hat dieser Salzzusatz nur den Vortheil, dass die Flüssigkeiten besser filtrirbar werden, denn die Quantität der fibrinoplastischen Substanz, welche mit dem Fibrin ungelöst bleiben würde, ist in 30 bis 50 Ccm. Blut kaum wägbar; in Vogel- und Amphibienblut dagegen ist ohne diesen Zusatz eine richtige Bestimmung des Fibrin unausführbar, da beim Zusatz von Wasser bald eine bedeutende Quantität von Albuminstoffen aus den Blutkörperchen gefällt wird, die sich bei geringem Chlornatriumzusatz löst. Das Fibrin dagegen löst sich in so verdünnter Kochsalzlösung durchaus nicht.

**Bestimmung des Gehaltes an Haemoglobin im Blute.**

224. Der Gehalt des Blutes an Haemoglobin kann entweder durch Ermittelung des Eisengehaltes oder durch die Intensität der Farbe nach Verdünnung des Blutes mit Wasser bestimmt werden.

Der Eisengehalt des Blutes lässt sich zwar ziemlich genau ermitteln, aber er ist so gering, dass die unbedeutenden aber unvermeidlichen Fehler, welche bei der Analyse gemacht werden, bedeutende Fehler in der Berechnung des Haemoglobin hervorrufen. Auch die anderen Methoden der Bestimmung haben keine grosse Genauigkeit, doch sind sie immerhin sicherer und viel schneller auszuführen als die erstere.

1) Um den Gehalt an Haemoglobin durch Wägung des Eisenoxyds zu bestimmen, wird eine gemessene oder abgewogene

Quantität des zu untersuchenden Blutes, 50 bis 100 grm. in einer Schale zur Trockne verdunstet, der Rückstand nach dem im §. 162. angegebenen Verfahren verascht und in der Asche nach den §§. 173. und 174. das enthaltene Eisenoxyd bestimmt. Da das Haemoglobin 0,42 pCt. Eisen (entsprechend 0,6 pCt. Eisenoxyd) enthält, so giebt das gefundene Eisenoxyd multiplicirt mit 166,7 das in der untersuchten Blutquantität enthaltene Haemoglobin. Die Methode ist dadurch so ungenau, dass die Fehler in der Bestimmung des Eisenoxyds durch die Multiplication mit obiger Zahl erhebliche Fehler in der Bestimmung des Haemoglobins verursachen. Es ist ausserdem dabei vorausgesetzt, dass kein Eisen im Blute in anderer Verbindung enthalten sei, als nur im Haemoglobin. Um nur das Eisen, welches nicht an Phosphorsäure gebunden ist, als Haemoglobin zu verrechnen, hat C. Schmidt die Blutasche mit Salpetersäure extrahirt, da diese das phosphorsaure Eisenoxyd leicht löst, das geglühte freie Eisenoxyd aber nicht angreift. Wollte man diese Trennung ausführen, so müsste man zuerst durch Wasser die Chlormetalle völlig entfernen, ehe man die Salpetersäure wirken liesse; nach meinen Versuchen ist aber das phosphorsaure Eisenoxyd im Blute ziemlich problematisch, jedenfalls in kleineren Blutmengen nicht bestimmbar, wenn man aber Blutkörperchen von Vogelblut verascht, bekommt man das Eisenoxyd nicht frei, sondern gänzlich an Phosphorsäure gebunden. Man bestimmt das Eisen in der Blutasche am Besten durch Titrirung mit übermangansaurem Kali (vergl. bei den Aschenuntersuchungen §. 174.)*).

2) Um durch die Intensität der Farbe die Bestimmung des Haemoglobingehaltes auszuführen, kann man zwei verschiedene Wege einschlagen, indem man entweder das mit Wasser verdünnte Blut mit einer reinen Lösung von Haemoglobin von bekanntem Gehalte in gleicher Dicke der Schicht vergleicht, oder nach Preyers Methode mit dem Spectralapparate untersucht.

### Bestimmung des Haemoglobingehaltes im Blute durch Vergleichung seiner Farbe mit der einer reinen Haemoglobinlösung.

225. Nach den in §. 152. angegebenen Methoden stellt man aus Hunde-, Gänse-, am Besten aus Meerschweinchenblut krystallisirtes Haemoglobin dar und reinigt es durch Umkrystallisiren, löst dann bei 0° in Wasser und filtrirt. Von dieser concentrirten Normallösung misst man 50 Ccm. genau mit einer Bürette ab, lässt sie in eine Porcellan—

*) Zahlreiche Bestimmungen nach dieser Methode sind von Pelouze ausgeführt. Compt. rend. Mai 1865. p. 880.

schale fliessen, verdunstet auf dem Wasserbade, dann im Luftbade zur völligen Trockne bei 110° und wägt nach dem Erkalten über Schwefelsäure. Von der übrigen Lösung, die in gut verschlossener Flasche zu verwahren ist, werden 10 Ccm. mit 10—60 Ccm. Wasser verdünnt, die Mischung gut umgeschüttelt und als verdünnte Normallösung bezeichnet. Um mittelst dieser Lösung den Gehalt eines Blutes an Haemoglobin zu bestimmen, wird eine kleine abgewogene Quantität des vorher defibrinirten Blutes (etwa 20 grm. oder noch weniger) mit viel Wasser verdünnt, so dass 20 grm. Blut etwa auf 400 Ccm. verdünnt werden, misst das Volumen dieser Blutlösung und schreitet nun zur Farbenvergleichung. Da sich in cylindrischen Gefässen die Färbung zweier Flüssigkeiten schwer vergleichen lässt, bedient man sich viel besser der in Fig. 14.

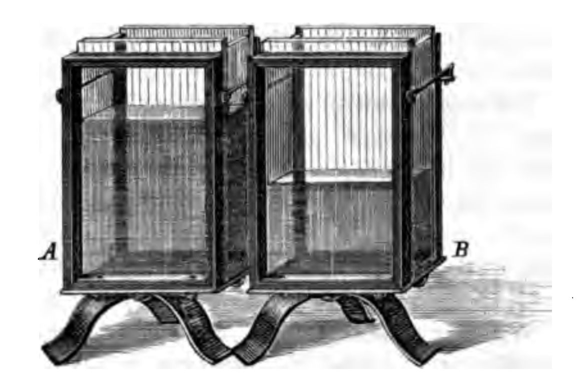



Fig. 14.

dargestellten Glaskästchen, deren jedes aus zwei planparallelen Glasplatten besteht, die durch einen metallenen Rahmen gegen die abgeschliffenen Ränder eines U-förmigen, genau 1 Cm. breiten, aus einer viereckigen Flasche ausgeschnittenen Glasplattenstücks gepresst werden*). Den einen dieser Glaskästen A füllt man mit der verdünnten Normallösung, in den andern bringt man 10 Ccm. der verdünnten Blutlösung, stellt beide Apparate auf einen Bogen weisses Papier dicht neben einander und zwar so, dass man das vom weissen Papier reflectirte und durch die Glaskästchen und die enthaltenen Flüssigkeiten gehende Licht beobachtet. Die Blutlösung wird noch immer bedeutend dunkler sein

*) Unter dem Namen Haematinometer werden diese zu vielen Zwecken brauchbaren Apparate von den Optikern Schmidt und Haensch in Berlin vortrefflich angefertigt.

als die verdünnte Normallösung, man lässt nun aus einer Bürette cubiccentimeterweise so lange Wasser zu der Blutlösung unter Umrühren mit einem Fischbeinstäbchen zufliessen, bis die Färbung beider Flüssigkeiten gleich geworden ist und liest ab, wie viel Wasser zu 10 Ccm. Blutlösung hinzugefügt wurden, um dies Resultat zu erhalten. Diese Bestimmung erreicht aber nur dann möglichste Genauigkeit, wenn auch die verdünnte Normallösung die richtige Verdünnung besitzt. Hat man nun in der angegebenen Weise die Bestimmung ausgeführt, so giesst man die verdünnte Normallösung zurück und reinigt beide Glaskästchen, lässt 20 Ccm. der verdünnten Normallösung in A einfliessen, fügt 10 Ccm. Wasser hinzu, mischt sorgfältig, bringt dann wieder 10 Ccm. in das Kästchen B und wiederholt die Bestimmung durch Verdünnen der Blutlösung mit gemessenen Wassermengen, bis die Färbung beider Flüssigkeiten gleich geworden ist. Man kann dann noch bei einer Verdünnung der Normallösung auf die Hälfte ihrer Concentraction die Bestimmung wiederholen. Trübungen entfernt man meist leicht durch einen Tropfen Aetzalkalilauge ohne Nachtheil für den Blutfarbstoff.

Ist die Färbung beider Flüssigkeiten die gleiche, so enthalten beide in gleicher Quantität auch gleichviel Haemoglobin und es ist daher der Gehalt des Blutes an diesem Farbstoff leicht zu berechnen.

Es wurden z. B. 20,1862 grm. defibrinirtes Hundeblut mit Wasser auf 400 Ccm. Mischung verdünnt, von dieser Mischung mussten 10 Ccm. mit 38 Ccm. Wasser verdünnt werden, um gleiche Farbe mit der verdünnten Normallösung zu erhalten. Hiernach würden die 400 Ccm. Blutlösung auf 1420 Ccm. verdünnt werden müssen, um die gleiche Farbe mit der Normallösung zu erhalten. Da nun die in der oben angegebenen Weise untersuchte verdünnte Normallösung in 100 Ccm. 0,145 grm. Haemoglobin enthielt, so würden in 1920 Ccm. Blutlösung von gleicher Färbung 2,784 grm. Haemoglobin enthalten sein und da diese Lösung aus 20,1862 grm. Blut gewonnen war, so enthielt also das defibrinirte Blut 13,79 pCt. Haemoglobin.

So einfach und bequem diese Bestimmungsmethode ist, hat sie doch den Nachtheil, dass die Normallösung sich nicht unzersetzt länger als 8 Tage aufbewahren lässt; auch ist die Darstellung des reinen Haemoglobin zeitraubend und nur in kalter Winterszeit möglich, dieselben Mängel hat die im folgenden Paragraphen beschriebene Methode; ein früher vom Verfasser beschriebenes Verfahren der Bestimmung der Farbe nach Ueberführung des Haemoglobin in Haematin ist schwieriger ausführbar und weniger genau.

**Bestimmung des Haemoglobingehaltes im Blute mittelst des Spectralapparates nach Preyer.**

226. Von Preyer*) ist eine Methode der Bestimmung des Haemoglobingehaltes im Blute empfohlen, welche gleichfalls auf einer Vergleichung der Lichtabsorption einer reinen Farbstofflösung und des verdünnten Blutes beruht und welche das Sichtbarwerden des ersten grünen Lichtstreifens bei der Spectraluntersuchung zur Bestimmung des Concentrationsgrades benutzt.

Zur Ausführung dieser Bestimmung sind ausser dem Spectralapparate (dessen Spalt unveränderlich sein kann) erforderlich eine Pipette und eine Bürette, welche in $^1/_{100}$ Ccm. getheilt sind oder wenigstens $^1/_{100}$ Ccm. mit Sicherheit zu schätzen gestatten, ausserdem eine constante Lichtquelle, für welche Preyer eine Petroleumlampe empfiehlt.

Es soll zunächst ein für alle Mal bestimmt werden, bei welcher Concentration eine Lösung gereinigter Haemoglobinkrystalle in einem Haematinometer bei 1 Ccm. Dicke der Flüssigkeitsschicht mit dem Spectralapparate untersucht gerade die Erscheinung zeigt, dass in der Gegend der Spectrallinie b das erste grüne Licht auftritt, welches bei geringer Vergrösserung der Concentration wieder verschwindet, bei weiterer Verdünnung dagegen sich schnell aufhellt und verbreitert. Von einer solchen Normallösung wird durch Abdampfen einer gemessenen Portion, Trocknen des Rückstandes bei 100° und Wägen desselben der Procentgehalt an Haemoglobin bestimmt. (Preyer fand diesen Gehalt in der von ihm benutzten Lösung = 0,8 pCt., als sie unter den Verhältnissen, unter denen er arbeitete, das erste grüne Licht im Spectrum erscheinen liess.)

Um dann den Haemoglobingehalt in einem Blute zu bestimmen, wird das frische Blut durch Schlagen defibrinirt, nicht filtrirt, sondern von demselben mit der oben bezeichneten Pipette eine genau abgemessene Portion (vielleicht 0,5 Ccm.) in das Haematinometer gebracht. Zu dieser Blutportion lässt man nun aus der Bürette solange unter Umrühren mit einem Elfenbeinstäbchen destillirtes Wasser hinzutröpfeln, bis die Mischung in bestimmter Stellung zwischen der Lampe und dem Spalte des Spectralapparates gerade das erste grüne Licht erscheinen lässt. Ist dann k der Procentgehalt an Haemoglobin in der dieselbe Erscheinung hervorrufenden Normallösung, ferner w das zugesetzte

*) Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. 140. S. 187.

Wasservolumen, b das abgemessene Blutvolumen, so ist der Procentgehalt x des Blutes an Haemoglobin $x = \frac{k\,(w + b)}{b}$.

Dieses Verfahren ist von Preyer zwar dem im vorigen Paragraphen beschriebenen weit vorangestellt, ist aber, da man eine constante Lichtquelle auf längere Zeit in der einfachen angegebenen Weise unmöglich erhalten kann und da man auch den Spectralapparat kaum so constant erhalten kann, als es nöthig wäre, überhaupt nur in der Weise zu gebrauchen, dass man gleichfalls stets frische reine Haemoglobinlösung zum Vergleiche bereit hält; sie giebt dann ebenso gute aber nicht bessere Resultate, als die im vorigen Paragraphen beschriebene Methode und wurde schon lange vor der Publikation von Preyer vom Verf. d. Handb. versucht, aber wieder verworfen. Das Verfahren würde sich noch vereinfachen lassen durch Anwendung eines spitzen Hohlprisma mit der Blutlösung oder Haemoglobinlösung gefüllt horizontal vor dem Spalte verschiebbar mit einer Scala an der einen Seite desselben, doch hat auch diese Veränderung noch keine wesentlichen Vortheile gebracht, ebensowenig als die Anwendung verschiedener colorimetrischer Vorrichtungen nach dem Prinzipe des Soleil'schen Saccharimeters u. s. w. Will man, wie es Preyer empfiehlt, das Blut bei obiger Bestimmung mit Kohlenoxyd behandeln vor der Abmessung und Untersuchung, so müsste wenigstens dasselbe auch mit der Haemoglobinlösung geschehen. Wichtiger ist der Zusatz von einer Spur Aetzalkali zum destillirten Wasser, mit dem die gemessene Blutportion verdünnt wird, weil hierdurch Trübungen vermieden werden, die einen Fehler in der Bestimmung bedingen müssen, indem sie Licht durch Zerstreuung entfernen.

## Bestimmung des Gewichtes der rothen Blutkörperchen in einer bestimmten Quantität Blut.

### Allgemeines.

227. Seit mehreren Decennien ist das Problem, den Gehalt des Blutes an nassen Blutkörperchen zu bestimmen, auf den verschiedensten Wegen zu lösen versucht, ohne dass bis jetzt ein genügendes Resultat erreicht wäre. Nach den verschiedensten Methoden hat man übereinstimmend gefunden, dass die rothen Blutkörperchen des Säugethierblutes ungefähr doppelt so viel Wasser enthalten als feste Substanz, aber nur wenige von denen, welche diesen Werth ermittelten, haben es versucht, allgemeine Methoden zur Bestimmung des Wassergehaltes in den Blutkörperchen anzugeben.

Es würde zu weit führen, hier eine geschichtliche Darlegung der bis jetzt vorgeschlagenen und practisch ausgeführten Methoden zur Erreichung des obigen Zweckes zu geben und es ist dies auch in anderen Werken*) in genügendem Umfange geschehen. Nur die folgenden

*) C. Schmidt Characteristik der epidem. Cholera u. s. w. Dorpat. 1850.
Denis (de Commercy) Mémoire sur le sang 1859.
Ludwig Lehrbuch der Physiologie 2. Aufl.

Methoden sind anwendbar und bei sorgfältiger Ausführung auch hinreichend genau.

### Bestimmung der nassen Blutkörperchen durch den Fibringehalt von Blut und Plasma.

228. Obwohl auch die Blutkörperchen der Säugethiere eine Spur Fibrin bei ihrer Behandlung mit Wasser bilden, so ist diese Spur doch eine so geringe, dass man sie ohne wesentliche Ungenauigkeit vernachlässigen kann. Sieht man aber von derselben ab, so ist das Blut nur im Plasma fibrinhaltig (oder besser fibrinbildend). Bestimmt man nun in einer gewogenen Quantität Blut nach §. 223. das Fibrin und ebenso in einer gewogenen Quantität Plasma desselben Blutes, so ist aus dem Fibringehalte dieser beiden Flüssigkeiten leicht zu berechnen, wie viel Plasma das Blut enthält. Zieht man dann vom Gewichte des ganzen Blutes das Gewicht seines Plasma ab, so bleibt als Rest das Gewicht der rothen Blutkörperchen und der farblosen Blutzellen. Ob man die letzteren wird vernachlässigen dürfen ohne wesentlichen Fehler für die Zusammensetzung des Blutes, hängt natürlich von dieser jedesmaligen Zusammensetzung selbst ab; jedenfalls kann das Mikroskop hierüber entscheiden und in den meisten Fällen (ausgenommen Milzvenenblut, leukämisches und pyämisches Blut) wird der dadurch entstehende Fehler verschwindend klein ausfallen. Diese Methode ist aber nur für Blut anwendbar, dessen Fibrin langsam gerinnt und dessen Blutkörperchen sich schnell senken; also Pferdeblut oder Blut von Menschen, welche an Entzündungskrankheiten leiden, würde sich für diese Analyse eignen.

Man verfährt bei dieser Untersuchung zweckmässig in folgender Weise: Man fängt eine grössere Portion Blut in einem cylindrischen Gefässe auf, welches in Eis steht, eine zweite Portion von etwa 30—50 Ccm. ferner in einem Apparatchen zur Fibrinbestimmung (vergl. §. 223.), schlägt letzteres darin und bestimmt nach den dort gegebenen Regeln den Fibringehalt des Blutes. Von der ersteren grösseren Blutportion hebt man, wenn die Blutkörperchen sich hinreichend gesenkt haben, 30 bis 50 Ccm. ungeronnenes Plasma mit einer kalten Pipette vorsichtig ab, lässt sie in einen zweiten Fibrinapparat fliessen, schliesst mit der Kautschukkappe, schlägt das Plasma und bestimmt gleichfalls nach §. 223. darin den Fibringehalt. Eine einfache Proportion lässt dann den Plasma- und Blutkörperchengehalt des Blutes berechnen, wie oben bereits auseinandergesetzt ist.

Ein wesentlicher Uebelstand für diese Bestimmungsmethode wird dadurch hervorgerufen, dass wegen des geringen Gehaltes an Fibrin in

Blut und Plasma die Fehler in der Bestimmung des Fibrin bei der Berechnung des Plasmas verhundertfacht werden.

## Bestimmung des Gehaltes des Blutes an Blutkörperchen durch den Gehalt der letzteren an Haemoglobin und Albuminstoffen.

229. Die rothen Blutkörperchen enthalten ausser Wasser, Cholesterin, Lecithin und Salzen, Haemoglobin und Albuminstoffe in Verhältnissen, die bei verschiedenen Thieren bedeutende Verschiedenheiten zeigen. Sie lösen sich nicht in Flüssigkeiten, die über 1 ½ pCt. Chlornatrium enthalten, lösen sich dagegen in Wasser zu einer trüben Flüssigkeit, die sich auf Zusatz von einigen Tropfen Chlornatriumlösung allmälig klärt ohne Bildung eines Niederschlags. Da nun verdünnte Chlornatriumlösung den Blutkörperchen weder Haemoglobin noch Albuminstoffe entzieht, das Blutserum sich dagegen klar mit der Kochsalzlösung mischt, so gewährt sie ein vortreffliches Mittel zur Trennung der Blutkörperchen vom Serum, wenn man defibrinirtes Blut mit einem grossen Ueberschuss der Kochsalzlösung mischt, dann im ruhigen Stehen die Blutkörperchen sich senken lässt, die Flüssigkeit klar vom Niederschlage abgiesst. Wenn auch Salze, Extractivstoffe und Wasser zum Theil aus den Blutkörperchen in die Salzlösung sich diffundiren mögen, bleiben doch Haemoglobin und Albuminstoffe darin unverändert und hierauf kommt es allein an. Wenn man dann die mehrfach mit Kochsalzlösung gewaschenen Blutkörperchen einer gewogenen Blutportion von der letzten Flüssigkeit durch Abgiessen getrennt, mit überschüssigem Weingeist fällt, den Niederschlag auf ein gewogenes Filter bringt, mit warmem absoluten Alkohol, dann mit Aether, endlich mit warmem Wasser auszieht, dann trocknet, wägt, verascht und die Asche mit Ausnahme des Eisenoxyds von dem Gewichte der trocknen Albuminstoffe + Haemoglobin abzieht, so erhält man als Rest das Gewicht der Albuminstoffe und des Haemoglobin der Blutkörperchen einer bestimmten Portion Blut. Da man ferner in einer andern Portion Blut den Gehalt an Albuminstoffen + Haemoglobin des ganzen Blutes bestimmen kann, so erhält man durch Subtraction der Albuminstoffe + Haemoglobin der Blutkörperchen von dem Gewicht dieser Stoffe im ganzen Blute das Gewicht derjenigen Albuminstoffe, die dem Blutplasma zugehören. Ist endlich eine Bestimmung des Fibringehaltes ausgeführt und des Gehaltes an Albuminstoffen im Blutserum, so kann aus dem Gehalte an Serumalbuminstoffen im Blute der Gehalt des Blutes an Serum und (mit Berücksichtigung des Fibrin) an Plasma berechnet

werden. Zieht man das Gewicht des Plasma vom Gewichte des ganzen Blutes ab, so bleiben als Rest die nassen Blutkörperchen.

Zur Ausführung dieser Bestimmung fängt man am Besten vier einzelne Portionen Blut auf.

Die erste Portion von etwa 20—50 Ccm. in einem Becherglase aufgefangen mit Uhrglas bedeckt wird gewogen und in ihr das Gewicht der Albuminstoffe des Blutes + Haemoglobin zusammen nach §. 219. bestimmt.

Die zweite Portion von etwa 20—30 Ccm. wird in einem Fibrinapparate (vergl. §. 223. Fig. 13.) aufgefangen, gewogen und das Fibrin darin bestimmt.

Die dritte Portion, auch etwa 20—30 Ccm. wird in einem Fibrinapparate aufgefangen, geschlagen, nach dem Erkalten gewogen, mit dem 10fachen Volumen einer Mischung von 1 Volumen concentrirter Chlornatriumlösung und 9 Volumen Wasser gemischt, 12—24 Stunden stehen gelassen und, wenn die Blutkörperchen sich gut abgesetzt haben, die Flüssigkeit völlig klar abgegossen. Man rührt die Blutkörperchen noch 1 oder 2 Mal mit einem der abgegossenen Flüssigkeit gleichen Volumen jener Salzlösung auf, lässt einige Stunden ruhig stehen, giesst die Flüssigkeit klar ab, fällt dann mit überschüssigem Weingeist die Blutkörperchen, Fibrin und Rest der Waschflüssigkeit, den man nicht ohne Verlust abgiessen konnte, und bestimmt nach §. 219. Albuminstoffe und Haemoglobin, sowie die übrigen Bestandtheile der Blutkörperchen.

In der vierten Portion Blut, die man nicht zu klein nehmen darf und zweckmässig in einer Porcellanschale auffängt, lässt man nach Zudecken des Gefässes das Fibrin gerinnen; das dann allmälig aus dem Blutkuchen auslaufende Serum wird abgegossen in ein Becherglas, gewogen und nach §. 219. darin der Gehalt an Albuminstoffen bestimmt.

Die sämmtlichen durch diese Bestimmungen erhaltenen Werthe werden dann zunächst für 100 grm. Blut berechnet; man zieht nun das Gewicht der in der dritten Portion Blut getrennten Albuminstoffe + Haemoglobin von dem Gewichte der Albuminstoffe + Haemoglobin des ganzen Blutes, wie es in der ersten Portion ermittelt wurde, ab, der Rest ergiebt dann den Gehalt des Blutes an Serumalbuminstoffen. Das Verhältniss vom Serum zu den in ihm enthaltenen Albuminstoffen ergiebt sich aus der Untersuchung des Raums der vierten aufgefangenen Blutportion, man berechnet daraus den Serumgehalt in 100 grm. Blut; dieser + Fibrin ergiebt das Gewicht des Plasma und dies von 100 subtrahirt das Gewicht der feuchten Blutkörperchen.

So umständlich diese Methode ist, empfiehlt sie sich durch leichte Ausführung und Genauigkeit, aber sie ist nur dann anwendbar, wenn die Blutkörperchen in dem mit oben beschriebener Chlornatriumlösung gemischtem defibrinirten Blute sich so vollkommen absetzen, dass eine klare und baldige Trennung von der Flüssigkeit durch Abgiessen derselben ermöglicht ist. Sie ist daher besonders brauchbar bei der Analyse von Vogel-, Amphibien-, Fischblut; nicht geeignet ist sie für das Blut von Wiederkäuern und Schweinen. Für Menschenblut eignet sie sich meist gut. Man kann es nur bei Menschen und Säugethieren oft nicht vorauswissen, wie die Blutkörperchen sich verhalten werden. Hat man aber Grund zu vermuthen, dass die Blutkörperchen sich nicht gut absetzen werden, so verfährt man ganz in der gleichen Weise, wie es oben angegeben ist, nur ist die dritte Portion Blut womöglich etwas grösser (etwa 50 Ccm.) zu nehmen. Das weitere Verfahren giebt der folgende Paragraph.

### Bestimmung des Gewichtes der nassen Blutkörperchen im Blute mittelst Farbenvergleichung von Blutlösung und Blutkörperchenlösung.

230. Allgemeiner anwendbar zur Bestimmung des Gewichtes der nassen Blutkörperchen, resp. ihres Wassergehalts, als das im vorigen Paragraphen beschriebene Verfahren, aber auch weniger genau, ist die folgende Methode, welche auf doppelter Anwendung der Farbenvergleichung nach §. 225. oder §. 226. beruht. Ebenso wie es im vorigen Paragraphen geschildert ist, werden 4 Portionen Blut gesondert aufgefangen, die dritte derselben, wenn es möglich ist, mindestens zu 30—50 Ccm., die erste Portion im bedeckten Becherglase gewogen, die vierte bedeckt stehen gelassen, dann das Serum abgegossen, gewogen und nach §. 219. untersucht. Die erste Portion wird wie das Serum mit Weingeist gefällt u. s. w. zur Bestimmung der Summe des Haemoglobin und der Eiweissstoffe des ganzen Blutes.

Die zweite und ebenso die dritte werden im Fibrinapparate vergl. S. 320. Fig. 13. aufgefangen, bedeckt, geschlagen, gewogen, die zweite mit Wasser, die dritte mit verdünnter Kochsalzlösung (1 Volumen gesättigte Kochsalzlösung mit 9 bis 15 Volumen Wasser vorher gut gemischt) versetzt.

Nach gutem Zusammenrühren mit dem Wasser wird in der zweiten Portion durch Abgiessen der Lösung, Sammeln des Fibrin auf dem Filter, Waschen desselben u. s. w., wie es in §. 223. beschrieben ist, das Fibrin bestimmt, die gesammten Filtrate vereinigt, gut gemischt,

das Volumen gemessen, eine Portion davon, die mindestens 10 Ccm. Blut entspricht, genau abgemessen, mit überschüssigem Weingeist gefällt und im Niederschlage nach §. 219. die Albuminstoffe + Haemoglobin bestimmt. Mittelst der übrigen Lösung wird durch Farbenvergleichung nach §. 225. oder §. 226. der Gehalt an Haemoglobin im Blute bestimmt. Die mit Kochsalzlösung versetzte und gut zusammengerührte dritte Blutportion wird bedeckt einen Tag an einem kühlen Orte stehen gelassen, dann die Flüssigkeit soweit als es ohne zu bedeutenden Verlust an Blutkörperchen ausführbar ist, von dem aus Fibrin und Blutkörperchen bestehenden Niederschlage abgegossen. Der rückständige Blutkörperchenbrei wird abermals mit einer grösseren Portion verdünnter Chlornatriumlösung zusammengerührt, nach eintägigem Stehen vom Niederschlage abgegossen, dieselbe Procedur noch einmal wiederholt und hierbei die Flüssigkeit möglichst vollkommen abgegossen. Der Verlust an Blutkörperchen ist bei diesem Auswaschen bei verschiedenen Blutarten sehr verschieden, niedrige Temperatur ist durchaus erforderlich und längeres als höchstens zweitägiges Stehen zur besseren Senkung zu widerrathen, weil es sich dann leicht ereignen kann, dass im Niederschlage dunkle Flecke entstehen, in denen die venös gewordenen Blutkörperchen zusammengeschmolzen sind (wobei sich etwas Fibrin bildet) und deren nochmalige Behandlung mit Salzlösung nicht ausführbar ist, ohne dass etwas Blutkörpercheninhalt in Lösung übergeht. Der durch das Waschen mit Salzlösung gereinigte Blutkörperchenbrei wird dann mit destillirtem Wasser übergossen, gut umgerührt, von dem zurückbleibenden Fibrin abgegossen. Von dieser Lösung ist nun 1) ein nicht zu geringer Theil genau abzumessen, im Becherglase mit überschüssigem Weingeist zu fällen und darin nach §. 219. das Gewicht des Haemoglobin + Albuminstoffe zu bestimmen; 2) in der übrigen Flüssigkeit nach §. 225. oder §. 226. durch Farbenvergleichung mit einer reinen frisch bereiteten Haemoglobinlösung der Haemoglobingehalt bestimmt. Beide ermittelten Werthe werden für 100 Ccm. Lösung berechnet und durch Subtraction der Haemoglobinprocente von den Haemoglobin- + Albumin-Procenten werden dann die Procente von Albuminstoffen in der Blutkörperchenlösung erhalten. Unter der gewiss nicht gewagten Voraussetzung nun, dass beim Auswaschen der Blutkörperchen mit Salzlösung keine Eiweissstoffe in bemerkbarer Quantität in die Lösung übergehen (einige in dieser Richtung angestellte Versuche bestätigen die Richtigkeit dieser Annahme) würde durch die beschriebenen Bestimmungen in der Blutportion III. das Verhältniss ermittelt sein, in welchem Haemoglobin und Eiweissstoffe in den Blutkörperchen enthalten sind.

Es war nun ferner in der Blutportion I. der Gehalt des Blutes an Haemoglobin + gesammten Eiweissstoffe der Blutkörperchen so wie des Plasma bestimmt, in der Blutportion II. der Gehalt des Blutes an Farbstoff und an Fibrin ermittelt, auch diese Werthe sind sämmtlich für 100 grm. oder 100 Ccm. Blut zu berechnen; die Portion III. giebt das Verhältniss von Farbstoff zu den Eiweissstoffen der Blutkörperchen — es sind somit alle zur Berechnung des Gehaltes an Haemoglobin, Eiweissstoffen der Blutkörperchen und Eiweisstoffen des Plasma im Blute erforderlichen Elementen bekannt (es würde überflüssig sein, für diese einfache Rechnung eine Formel aufzustellen).

Sind nun ausserdem nach §. 219. in der Blutportion I. so wie im Serum die sämmtlichen übrigen festen Stoffe bestimmt und für 100 grm. Flüssigkeit berechnet, so ist hiernach auch der Procentgehalt des ganzen Blutes und seines Plasma (Serum + Fibrin) an Wasser bekannt und man erhält schliesslich die den Blutkörperchen zugehörige Wassermenge, wenn man die entsprechend der Analyse des Serum den Serumalbuminstoffen im Blute zugehörige Wasserquantität von dem gesammten Procentgehalte des Blutes an Wasser subtrahirt.

Diese allerdings umständliche, sehr zeitraubende und doch theilweise zur Verhütung von Zersetzungen schnell auszuführende Methode der Bestimmung der wichtigsten Bestandtheile der Blutkörperchen ist, wie ersichtlich, ganz allgemein anwendbar und leidet nur an den bis jetzt noch unvermeidlichen Ungenauigkeiten, welche an den Blutfarbstoffbestimmungen haften.

## Die Gesammtblutanalyse.

231. Nachdem in den vorhergehenden Paragraphen die Methoden der Bestimmung des Fibrin, des Haemoglobin und der nassen Blutkörperchen bereits ausführlich beschrieben sind, ist über die gesammte Blutanalyse nur wenig noch hinzuzufügen.

Bestimmt man im Blutserum der vierten Blutportion (vergl. §. 229.) sowie in dem ganzen Blute der ersten Blutportion ausser den Albuminstoffen noch nach dem in §. 219. beschriebenen Verfahren die Gewichte der Extractivstoffe und Fette, der löslichen und unlöslichen Salze, so sind damit alle die Werthe ermittelt, die zur Berechnung der Zusammensetzung des Blutes im Allgemeinen erforderlich sind.

Ist nämlich zunächst gemäss dem im §. 229. oder §. 230. beschriebenen Verfahren bestimmt, wie gross der Gehalt an Serum in 100 grm. Blut ist, so ergiebt sich aus der procentischen Zusammensetzung des Serum, wie viel lösliche, wie viel unlösliche Salze, wie viel Fette und

wie viel Extractivstoffe diesem Serum in 100 grm. Blut zugehören. Zieht man aber diese Werthe von dem Gehalte des ganzen Blutes an diesen einzelnen Stoffen ab, so bleibt als Rest der Gehalt der Blutkörperchen an jedem dieser Stoffe in 100 grm. Blut.

Obwohl dem Verf. fertige Analysen nach allen angegebenen Methoden ausgeführt, von Hunde-, Gänse-, Hühnerblut vorliegen, scheint es doch rathsam, von der Anführung von Beispielen für die Bestimmung der nassen Blutkörperchen und die gesammte Blutanalyse abzustehen, da solche Beispiele übersichtlich nicht gemacht werden könnten als dadurch, dass man eine Blutanalyse fingirte, in welcher Fibrin-, Haemoglobingehalt u. s. w. als einfache ganze Zahlen aufträten. Wer selbst Blutanalysen ausführen will, wird an dem Gesagten genügende Anleitung für die Ausführung der Arbeiten und die nachherige Berechnung der Resultate finden, er wird aber auch die Schwierigkeiten kennen lernen, die in allerlei Einzelnheiten und Kleinigkeiten einer Blutanalyse sich überall in den Weg stellen und zu deren Ueberwindung Geschicklichkeit und Umsicht erforderlich sind, die man schwerlich schon zum ersten Versuche mitbringt; es misslingen viele Bestimmungen.

**Bestimmung der Quantität des Blutes, welches ein Thier enthält.**

232. Aus einem grösseren Blutgefässe lässt man am Besten in einen Fibrinapparat (vergl. §. 223.) eine Quantität Blut von 30 bis 50 Ccm. einfliessen, bedeckt mit der Kautschukkappe, schlägt das Blut und wägt es in diesem Gefässe. Das sämmtliche übrige Blut, welches aus den geöffneten Gefässen zum Ausfliessen gebracht werden kann, wird in einem hinreichend grossen Glase aufgefangen und geschlagen. Das Blut, welches in der Wunde geblieben ist, wird mit Wasser abgewaschen und unter Vermeidung jeden Verlustes zu dem nicht gewogenen geschlagenen Blute gebracht. Darauf zerkleinert man das ganze Thier auf einer Schüssel, entfernt Speisereste und Koth aus dem Darme, sowie die Gallenblase oder wenigstens deren Inhalt und zieht nun die zerkleinerte Masse so lange mit erneuten Portionen kalten Wassers aus, als dies noch deutliche rothe Färbung annimmt. Die Knochen werden zu dem Zwecke zunächst herauspräparirt und dann in einem eisernen Mörser gut zerstossen. Die gesammelten Waschflüssigkeiten durch Leinwand filtrirt werden mit dem nicht gewogenen Blute gemischt, das Volumen der Mischung gemessen, eine Portion derselben in einen Glaskasten des in §. 225. Fig. 14. dargestellten Apparates gebracht.

Von der abgewogenenen Blutportion im Fibrinapparate bestimmt man dann entweder mit dem Picnometer das spec. Gewicht oder misst direct das Volumen, verdünnt es dann mit dem 9fachen Volumen Wasser, lässt 10 Ccm. dieser Mischung in den andern Glaskasten des in Fig. 14. S. 323. dargestellten Apparates einfliessen und verdünnt dasselbe, indem man cubiccentimeterweise Wasser aus einer Bürette hinzufliessen lässt

und mit einem Fischbeinstäbchen mischt, bis die Färbung der Flüssigkeiten in beiden Glaskästen gleich ist. Ist die Färbung noch ziemlich dunkel, so verdünnt man die erstere Flüssigkeit (Blut und Waschwasser der Organe) mit gemessener Quantität Wasser und wiederholt diese Bestimmung. Haben aber beide Flüssigkeiten gleiche Farbe, so enthalten sie auch gleichen Procentgehalt an Blut, da nun von der einen der Procentgehalt bekannt ist und das Volumen sowie das Gewicht des Blutes, aus welchem sie gewonnen wurde, so erhält man als Produkt des Procentgehaltes und des gemessenen Volumens von dem Gemisch der Waschflüssigkeit und des Blutes auch den Gehalt dieser Flüssigkeit an Blut. Addirt man dann die gewogene und gemessene Quantität Blut, die zuerst aufgefangen wurde, zu dieser übrigen Portion Blut, so erhält man das Gesammtgewicht und Volumen des Blutes vom ganzen Thiere.

Die Ausführung dieser Untersuchung ist ziemlich umständlich, aber diese Methode, die im Wesentlichen von Welcker*) zuerst angegeben ist, bietet allein die Garantie einer richtigen Bestimmung, da das Blut allein Haemoglobin und die übrigen Organe keine die Waschflüssigkeit färbenden Stoffe enthalten**). Mag nun auch der Gehalt an Blutkörperchen nicht in allen Gefässprovinzen der gleiche sein, so ist diese Verschiedenheit doch nachweisbar eine sehr unbedeutende.

Die sämmtlichen übrigen vorgeschlagenen Methoden, die den Zweck der Bestimmung des Blutgewichts oder Blutvolumens eines Thiers verfolgen, müssen ihrer nachweisbaren grossen Fehlerquellen wegen hinter der obigen nicht allein zurückstehen, sondern sind sogar als total unbrauchbar zu verwerfen.

## Die farblosen Blutzellen.

233. Da man auf keine Weise bis jetzt die farblosen Blutzellen isoliren kann, ist es die einzige Möglichkeit über ihre Zusammensetzung dudurch etwas zu erfahren, dass man ein an diesen Zellen reiches Blut in der chemischen Zusammensetzung mit einem an denselben armen Blute vergleicht, ohne dass diese Vergleichung in der Beziehung eine Sicherheit böte, dass nicht in dem an farblosen Zellen reichen Blute auch das

*) Prager Vierteljahrsschr. Bd. 4. S. 11.

**) W. Kuehne hat zwar in einigen Muskeln Haemoglobin gefunden, doch ist die Quantität dieses in dem Muskel anscheinend diffundirten Farbstoffs so unbedeutend, dass wenn sie beim Auswaschen in die Lösung aufgenommen wird, hierdurch höchstens der Fehler in der Bestimmung etwas corrigirt wird, dass nämlich einige Gewebe etwas Blutfarbstoff hartnäckig festhalten.

Plasma andere Zusammensetzung habe. Da das leukämische Blut neben einem bedeutenden Gehalte an einem oder mehreren leimähnlichen Extractivstoffen einen besondern Reichthum an Lecithin zeigt, und das letztere sich im Serum dieses Blutes nicht sehr reichlich findet, so ist wohl anzunehmen, dass dieser Körper ein wesentlicher Bestandtheil der farblosen Blutzellen ist. Die Senkung der farblosen Blutzellen geht langsamer vor sich als die der rothen Blutkörperchen, wenn daher sich eine crusta inflammatoria bei der Gerinnung des Blutes bildet, so enthält dieselbe viel Lecithin durch warmen Alkohol ausziehbar und unter dem Mikroskope zeigt sich, dass das Fibrin in der crusta viele farblose Blutzellen einschliesst. Ist das Blut reich an farblosen Blutzellen, so werden auch die in der Agone vor dem Tode im Herzen ausgeschlagenen Fibringerinnsel so reich an diesen Zellen, dass sie milchig oder eiterig trübe und sehr locker zerreiblich erscheinen. Die Untersuchung dieser Gerinnsel im Vergleich mit der des Serum von demselben Blute könnte Aufschluss über die Zusammensetzung der farblosen Blutzellen geben. Eine solche Untersuchung ist jedoch noch nicht bekannt. Um über den Gehalt des Blutes an farblosen Zellen Aufschluss zu erhalten, begnügt man sich, in einem Tröpfchen dieses Blutes unter dem Mikroskope durch Zählung das Verhältniss der farblosen Blutzellen zu den farbigen Körperchen zu ermitteln.

---

## V. Untersuchung der Secrete.

### Allgemeines.

234. Die Untersuchung der Secrete ist in chemischer Beziehung noch wenig vorgeschritten; mit Ausnahme der Galle kennen wir von den Verdauungssecreten wohl eine Anzahl chemischer Actionen als Fermentwirkungen, aber kaum eins dieser Fermente ist isolirt dargestellt und die Zusammensetzung der Secrete ist nur ungenügend erforscht. Es kann daher auch nicht die Aufgabe dieser Anleitung sein, ausführliche Methoden zu ihrer Untersuchung zu geben, da deren Auffindung der Zukunft vorbehalten bleibt; ausser der Zusammensetzung, soweit dieselbe ermittelt ist, sollen im Folgenden nur diejenigen Reactionen durchgegangen werden, durch welche diese Secrete in physiologischer und pathologischer Hinsicht Interesse erregt haben und nur für die Galle und die

Milch die einzigen dieser Secrete, welche nicht sehr wässrig und dabei leicht in grösserer Menge zu beschaffen sind, können bestimmte Methoden der Untersuchung angegeben werden.

Die Untersuchung der anorganischen Stoffe in den Secreten, auch die Prüfung auf Fette, Zucker und andere derartige in den Organen verbreitete Stoffe können in den Secreten, soweit nicht bei dem einzelnen Secrete die Untersuchungsmethode speciell beschrieben ist, nach den Verfahren ausgeführt werden, welche für die serösen Flüssigkeiten in den §§. 210. bis 219. beschrieben sind.

## Die Secrete der Speicheldrüsen.

### Parotidensecret.

235. Das normale Secret der Parotis stellt bei Menschen und Thieren, so weit es bis jetzt untersucht ist, stets eine wasserklare Flüssigkeit dar, welche wie Wasser tropft, also durchaus nichts Schleimiges hat, alkalisch reagirt, beim Kochen und ebenso bei gewöhnlicher Temperatur beim Stehen an der Luft unter Abscheidung eines feinen Niederschlags von kohlensaurem Kalk mit wenig Albuminstoff sich trübt. Durch hinreichenden Zusatz von Salpetersäure, ebenso durch Essigsäure und Ferrocyankalium wird aus dem Parotidensecrete ein Albuminstoff gefällt, dessen nähere charakterisirende Reactionen noch nicht erkannt sind. Besonders reichlich findet sich verhältnissmässig dieser Albuminstoff im Pferdeparotidenspeichel. Eine oder mehrere flüchtige fette Säuren, auch etwas Harnstoff werden als Bestandtheile des Parotidensecretes angegeben und von anorganischen Stoffen ausser dem kohlensauren Kalk, der wohl in der frisch secernirten Flüssigkeit als doppelt kohlensaures Salz enthalten ist, Kali und Natron an Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salzsäure gebunden. Die Chlormetalle sind am reichlichsten darin enthalten, aber der Gehalt an anorganischen Stoffen ist in diesem Secrete nicht höher als zu 0,3 bis 1,0 pCt. angegeben; auch die organischen Stoffe betragen nach den meisten Analysen kaum 0,5 pCt. Menschlicher Parotidenspeichel enthält sehr oft Schwefelcyankalium.

### Submaxillardrüsen- und Sublingaldrüsensecret.

236. Das menschliche Submaxillardrüsensecret ist eine alkalisch reagirende, schleimige, fadenziehende Flüssigkeit, welche im normalen Zustande wenig Speichelkörperchen enthält. Mucin, geringe Menge eines

Albuminstoffs, Schwefelcyansäure und ein Amylum in Zucker umwandelndes Ferment sind darin nachgewiesen. Bei Stagnation im Drüsengange wird das Secret trübe bei reicherem Gehalte an Speichelkörperchen. Der Submaxillarspeichel vom Hunde ist gleichfalls stets alkalisch, mehr oder weniger fadenziehend, enthält Mucin neben einem oder mehreren Eiweissstoffen, zeigt höchst unbedeutende Einwirkung auf Stärkemehl, wenn sie überhaupt eintritt. Je nach den Verhältnissen, unter denen der Speichel secernirt wird und nach den Eigenthümlichkeiten des Secretes selbst unterscheidet man Chordaspeichel, Sympathicusspeichel und paralytischen Speichel. Der bei electrischer Reizung der chorda tympani oder bei Reizung der Zunge durch Säuren abgeschiedene Speichel ist nur wenig fadenziehend, dünnflüssig, giebt beim Durchleiten von Kohlensäure eine Trübung, die beim Schütteln mit Luft wieder verschwindet. Beim längeren Stehen scheidet sich neben amorpher eiweissartiger Substanz ein feinkrystallinischer Niederschlag von kohlensaurem Kalk ab. Der bei electrischer Reizung des Sympathicus oder bei Reizung der Zunge mit Alkalien oder mit Pfeffer abgeschiedene Speichel ist sehr zäh, schleimig, enthält Klümpchen von Schleim, erweist sich auch bei Essigsäurezusatz reich an Mucin, enthält mehr feste Bestandtheile als der Chordaspeichel, reagirt stark alkalisch, ist aber noch wenig untersucht. Noch weniger untersucht ist der sehr wässrige Speichel, der bei Curarevergiftung der Drüse oder nach Durchschneidung sämmtlicher Drüsennerven secernirt wird*).

Der Speichel der Sublingualdrüse ist noch zäher, schleimiger als das Submaxillardrüsensecret, reagirt auch alkalisch; da sehr wenig aus der kleinen Drüse secernirt wird, ist das Secret noch wenig untersucht.

## Gemischter Mundspeichel.

### Bestimmung des Schwefelcyansäuregehaltes u. s. w.

237. Der Speichel, wie er beim Offenhalten des Mundes unter Vermeidung des Schlingens ausfliesst, ist ein ungleichförmiges theils tropfbar flüssiges, theils zähschleimiges Gemenge der drei in den letzten Paragraphen beschriebenen Secrete und der geringen schleimigen, von der Schleimhaut des Mundes und deren Drüschen secernirten Flüssig-

*) Genauere Schilderungen der physiologischen und der chemischen Verhältnisse des Submaxillarsecretes sind in W. Kuehne Lehrb. der physiol. Chemie und in Heidenhein Studien des physiol. Instituts zu Breslau 4 Heft. S. 22. zu finden.

keit. Ausser einer trübenden Beimengung von losgestossenem Epithel der Mund- und Zungen-Schleimhaut finden sich darin kleinere rundliche Speichelkörperchen. Die Reaction, gewöhnlich und besonders nach dem Essen stets alkalisch, kann bei längerem Nüchternsein und besonders nach vielem Sprechen sauer werden.

Der normale Speichel giebt Trübungen oder flockige Niederschläge durch Kochen, ebenso durch Zusatz von Alkohol, Salpetersäure, essigsaures Bleioxyd, Quecksilberchlorid, Gerbsäure. Essigsäure, Salzsäure, Alaunlösung geben keine Niederschläge. Der Speichel einiger Thiere (Pferde) trübt sich stark beim Stehen an der Luft, der des Menschen und mancher Thiere kaum bemerkbar, doch enthält er gewöhnlich etwas kohlensauren Kalk.

Sehr häufig enthält der gemischte Speichel so wie das Parotidensecret des Menschen Schwefelcyansäure; der Nachweis derselben wird durch die §. 62. angegebenen Reactionen direct im Speichel geliefert. Zur quantitativen Bestimmung ist die Zerstörung des Alkoholextractrückstandes vom Speichel durch chlorsaures Kali und Salzsäure und Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure durch Fällen mit Chlorbarium, Sammeln des Niederschlags auf dem Filter, Trocknen, Glühen und Wägen des schwefelsauren Baryts empfohlen. 1 Gewichtstheil schwefelsaurer Baryt würde 0,2532 Gewichtstheilen Schwefelcyansäure (CNSH) entsprechen. Es ist jedoch durchaus nicht erwiesen, ob das Alkoholextract des Speichels nicht noch andere schwefelhaltige Bestandtheile enthält ausser der Schwefelcyansäure. Ungefähre Bestimmung des Gehaltes an Schwefelcyansäure könnte man auf folgendem Wege erreichen: Eine getrocknete und gewogene Quantität Schwefelcyankalium (etwa 0,05 grm. davon) löst man in Wasser, fügt Eisenchlorid hinzu, bis die Lösung auf weiteren Zusatz eines Tropfens keine weitere Dunkelfärbung mehr erfährt und misst das Volumen der Lösung. Man bringt dann die gemessene Menge des zu untersuchenden Speichels in einen der in Fig. 14. §. 225. abgebildeten Glaskästen und fügt auch hierzu tropfenweise Eisenchlorid und ein Wenig Salzsäure unter Umrühren, so lange Rothfärbung stattfindet, bestimmt die dadurch bewirkte Vergrösserung des Volumen des Speichels, bringt einige Cubiccentimeter der Schwefelcyansäurelösung genau abgemessen in den andern Glaskasten und verdünnt mit gemessenen Mengen Wasser cubiccentimeterweise, bis die Farbe der Flüssigkeiten in beiden Glaskästen gleich ist. Es ist nun leicht, aus der Menge der in den zweiten Glaskasten gebrachten Schwefelcyanlösung und ihrer Verdünnung zu berechnen, wie gross ihr Procentgehalt an Schwefelcyansäure ist und wenn der des Speichels ihr gleich ist, so ergiebt der Procent-

gehalt multiplicirt mit der Quantität des Speichels die absolute Quantität Schwefelcyansäure, welche sich in der gemessenen Menge des Speichels befindet.

SCHOENBEIN *) hat neuerdings gefunden, dass der gemischte Speichel gewöhnlich jedoch nicht immer salpetrigsaures Salz enthält. Um darauf zu prüfen, versetzt man gekochten Stärkekleister mit etwas Jodkalium und fügt nach Umschütteln einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzu. Enthält der Speichel salpetrige Säure, so giebt er mit dieser Mischung sofort blaue Jodstärke.

Der gemischte Speichel besitzt die Fähigkeit, Stärke in Dextrin und Zucker zu verwandeln; doch ist auch diese Eigenschaft des gemischten Speichels keine constante und insbesondere wirkt der kurz nach dem Essen secernirte Speichel oft nur langsam auf Stärke ein. Die Geschwindigkeit der Umwandlung der Stärke ist abhängig vom Grade der Quellung der letzteren, der Qualität und Quantität des Speichels, der guten Mischung der Flüssigkeiten und der Temperatur; bei Bluttemperatur geht die Umwandlung weit schneller vor sich als bei gewöhnlicher Temperatur.

Ob ein Speichel im Stande ist, aus Stärke Zucker zu bilden, prüft man dadurch, dass man Amylum mit viel Wasser kockt, erkalten lässt und einen Theil Speichel mit etwa 3 Theilen Stärkelösung mengt. Man prüft eine Portion der Mischung nach einigen Minuten, nach $^1/_4$ Stunde eine zweite Portion u. s. w. durch die TROMMER'sche Probe §. 90.; da das Amylum das Kupferoxydhydrat nicht verändert, so ergiebt die eintretende Reaction die Anwesenheit von Dextrin oder Zucker. Will man speciell auf Zucker prüfen, so fällt man die Flüssigkeit mit der 5fachen Quantität Alkohol, filtrirt, . verdunstet vom Filtrate den Alkohol und stellt dann die TROMMER'sche Probe an.

Die Umwandlung des Glycogens durch Speichel in Zucker ist der Umwandlung des Amylum völlig analog.

Ueber die Isolirung des Körpers, welcher die Verwandlung von Amylum in Zucker und Dextrin bewirkt, vergl. §. 157.

Mit dem Namen Ptyalin hat man Schleim- oder Albuminstoffe bezeichnet, die durch Alkohol gefällt werden, sich in Wasser auch nach dem Eindampfen mit überschüssiger Essigsäure zur Trockne wieder auflösen und bald mit Quecksilberchlorid oder Bleiessig Niederschläge gegeben haben, bald nicht; sie sind eben noch unzureichend untersucht.

---

*) Journ. f. pract. Chem. Bd. 86. S. 151.

### Untersuchung des Mundspeichels in Krankheiten.

238. In fieberhaften Krankheiten tritt zwar keine bekannte qualitative Aenderung der Zusammensetzung des Speichels ein, aber die Quantität ist bedeutend verringert, vielleicht stockt die Secretion oft gänzlich, daher die Trockenheit des Mundes und Rachens, belegte Zunge, veränderter Geschmack u. s. w.

Der Speichel bei Jod- und Mercursalivation enthält reichliche Beimengung der Secrete der catarrhalisch entzündeten Mund- und Rachenschleimhaut, deswegen giebt derselbe beim Kochen unter Zusatz von etwas Säure meist reichliche Gerinnung besonders bei Mercurialsalivation und enthält gegen 1 pCt. anorganische Salze, während der normale Speichel viel geringeren Salzgehalt besitzt.

Blutkörperchenbeimengung findet sich bei Entzündung des Zahnfleisches und anderer Theile des Mundes auch der Nase häufig. Man erkennt sie am Besten mikroskopisch, aber auch im Spectrum ist sie nach §. 154. gut zu erkennen.

Bei Icterus scheint der Speichel stets von Gallenfarbstoffen frei zu bleiben (nur Wright giebt Gallenfarbstoff bei Icterus an). Im Speichel von Diabetikern ist nie Zucker, aber oft saure Reaction, in einem Falle nach Lehmann durch freie Milchsäure bedingt gefunden*). Saure Reaction des Speichels hat sich auch bei Digestionsstörungen häufig gezeigt, bei fieberhaften Zuständen resultirt sie offenbar aus dem Mangel an Secretion der eigentliche Speicheldrüsen. Leucin ist einmal im Speichel einer Hysterischen gefunden.

Die Reactionen und Darstellungsmethoden, welche zur Auffindung des Gallenfarbstoffs, der Milchsäure, des Leucin u. s. w. führen, sind in der dritten Abtheilung bei der Abhandlung dieser einzelnen Körper hinreichend besprochen und überhaupt kann man in Hinsicht auf diese qualitativen Untersuchungen als auch bezüglich der quantitativen Bestimmungen z. B. des Harnstoffs, den Speichel in der gleichen Weise behandeln, wie es oben für die serösen Flüssigkeiten, Blutserum, Transsudate u. s. w. angegeben ist.

### Speichelsteine, Zahnstein.

239. Bei Menschen und Säugethieren werden oft Concremente in den Speichelgängen gefunden, die man als **Speichelsteine** bezeichnet

---

*) In saurem Parotidensecrete von einem Diabetiker fand Limpricht keine Milchsäure. Berlin klin. Wochenschr. 1866. No. 16.

hat. Sie bestehen fast immer im Wesentlichen aus kohlensaurem Kalk, enthalten jedoch dabei etwas Kalkphosphat und eine Albuminsubstanz in verschiedener Menge, die nicht hinreichend untersucht ist. Die Speichelsteine sind, wenn nicht mehrere nebeneinander liegen und sich gegenseitig abschleifen, rundlich, meist hart und schwer, weiss oder gelblich. Zu ihrer Untersuchung zerreibt man ein Stück in der Reibschale und löst in Salzsäure. Der kohlensaure Kalk löst sich neben dem phosphorsauren Kalke unter Aufbrausen, die organische Substanz bleibt zurück und wird abfiltrirt; das Filtrat wird wie die salzsaure Lösung einer Asche nach §. 164. untersucht. Zur quantitativen Bestimmung wäscht man das abgewogene Pulver mit kochendem Wasser, filtrirt durch gewogenes Filter, trocknet, wägt wieder, verascht mit dem Filter, fügt zur Asche nach dem Erkalten etwas Lösung von kohlensaurem Ammoniak, trocknet, erhitzt zum beginnenden Glühen, bedeckt und wägt nach dem Erkalten. Man ermittelt auf diese Weise die in Wasser löslichen Substanzen, die Gewichte der organischen und der anorganischen Bestandtheile des Steins. In den geglühten Salzen bestimmt man nach den für die Aschen gegebenen Vorschriften §. 166. bis §. 176. Kohlensäure, Phosphorsäure, Kalk u. s. w.

Der Zahnstein, welcher sich an schlechten Zähnen bei Menschen und alten Hausthieren absetzt, besteht aus denselben Bestandtheilen als die Speichelsteine, enthält aber mehr phosphorsauren Kalk und schliesst viele Infusorien- ein. Er wird auf dieselbe Weise untersucht, wie die Speichelsteine.

### Untersuchung des Nasensecretes.

240. Aus den seitherigen spärlichen Untersuchungen des Secretes der Nasenschleimhaut geht soviel hervor, dass dasselbe neben einem relativ reichlichen Gehalte an Mucin, Schleimkörperchen und Resten von Epithelzellen nur 1 bis 3 pCt. Extractivstoffe und 0,5 bis 0,6 pCt. anorganische Salze enthält. Je mehr catarrhalisches Transsudat bei Entzündungen sich beimengt, deso mehr tritt der Schleimgehalt zurück, während ein Gehalt an Albumin sich zeigt (nachweisbar durch Essigsäure und Ferrocyankalium oder Salpetersäure) und der Gehalt an anorganischen Salzen bis gegen 1 pCt. steigt. Wird das Secret eitrig, so nimmt der im normalen Nasenschleim äusserst geringe Gehalt an Aetherextractrückstand beträchtlich zu. Die qualitativen und quantitativen Untersuchungen des Nasensecretes werden wie die der serösen Flüssigkeiten (vergl. §. 210. bis §. 219.) ausgeführt. Nasensteine werden wie Speichelsteine untersucht.

## Untersuchung der Sputa.

241. Während die mikroskopische Untersuchung der Sputa sehr wichtige pathognomonische Befunde geliefert hat, ist die chemische Erforschung derselben noch nicht weit gediehen. Die gewöhnlichen catarrhalischen Sputa zeigen dieselben Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung als das catarrhalische Nasensecret, sie geben durch ihr Verhalten gegen Essigsäure ihren Gehalt an Mucin, durch das Verhalten gegen Salpetersäure und beim Kochen ihren Albumingehalt zu erkennen, aber nur der acute Catarrh liefert immer albuminhaltiges Secret in dem Stadium lebhafter Transsudation. Wichtig sind besonders die sanguinolenten Sputa der Pneumonien, die pigmentirten Sputa chronischer Catarrhe, die Sputa bei Lungenbrand, Cavernen, Bronchectasien, welche freie fette Säure enthalten.

Die gelben oder rothen Blutkörperchen enthaltenden Sputa im Stadium der pneumonischen Infiltration ausgeworfen, sind zäh gallertig-schleimig, durchscheinend, zeigen Gerinnung beim Erhitzen auf 100°, aus dem Gerinnsel zieht Essigsäure kleine Quantitäten eines Albuminstoffs aus, der vor der Behandlung in höherer Temperatur sich in Salzwasser zu lösen scheint und wohl der Gruppe des Myosins und der fibrinbildenden Substanzen angehört. Vielleicht spielt dieser Körper bei der Hepatisation der Lunge selbst eine bedeutende Rolle.

Die grünen Farbstoffe der Sputa, welche bei Icterus und Lungencatarrh oder schleichender Pneumonie und acuter Pneumonie mit Icterus sich zeigen, vielleicht Zersetzungsprodukte des Haemoglobins, sind noch nicht untersucht.

Die perlgrauen Sputa, welche bei chronischen trocknen Catarrhen häufig beobachtet werden, enthalten pigmentirte Zellen, deren Pigmente in alkalischer Lösung durch Chlor schnell gebleicht wird.

Erscheint ein Sputum grau oder schwärzlich und zweifelt man, ob nicht eingeathmete Kohlenpartikel (Lampenruss u. s. w.) diese Färbung bedingen, so löst man das Sputum in verdünntem Aetznatron und leitet einige Minuten Chlorgas ein, Kohle bleibt völlig unverändert, alle organischen Farbstoffe dagegen werden entfärbt. Eisenoxyd, Manganhyperoxyd würden erst entfärbt und gelöst werden, wenn man dann mit Sälzsäure übersättigt und erwärmt.

Durch Fäulniss werden die Sputa in Brandhöhlen, Bronchectasien und tuberculösen Cavernen zersetzt unter Bildung gewöhnlicher Fäulnissprodukte der Albumin- und Schleimstoffe des Lecithins und der Fette. Ausser Ammoniak und Schwefelwasserstoff erscheinen in der ausgeathmeten

Luft offenbar flüchtige fette Säuren und die ausgeworfenen Sputa enthalten durch Zerlegung von Lecithin oder Fetten entstandene Krystalle von Palmitin- und Stearinsäure (in Aether leicht gelöst) als dünne, breite und biegsame Nadeln. Die leichter flüchtigen fetten Säuren trennt man durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure (vergl. §. 71.), die Palmitinsäure und Stearinsäure zieht man mit Aether aus, trennt sie dann von den Fetten durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge und zerlegt die Seifen durch Salzsäure (vergl. §. 72.)

Cholesterinkrystalle kommen in den Sputis zuweilen bei Durchbruch von Empyemen in die Lunge vor, ebenso sind Haematoïdinkrystalle in solchem Falle in den Sputis beobachtet*).

Wenn Tyrosinkrystalle in einem Falle als Einschluss in den ausgeworfenen fibrinösen Bronchialgerinnseln bei chronischer croupöser Bronchitis angegeben werden, so ist zu bedauern, dass der Nachweiss, dass diese Krystalle Tyrosin waren, nicht strict genug geliefert ist.

### Untersuchung des Magensecrets und erbrochener Massen.

242. Der Magensaft, welcher sich vor allen übrigen Secreten durch seine intensiv saure Reaction auszeichnet, stellt eine wasserklare, nicht schleimige, sondern gut filtrirbare Flüssigkeit dar, die ausser freier Salzsäure oder Milchsäure saure phosphorsaure Salze, Pepsin und in allen Fällen wohl auch Beimengung von Peptonen enthält; wegen des Gehaltes an Pepsin und Peptonen zeigt er stets eine je nach der Concentration grössere oder geringere linksseitige Circumpolarisation.

Mit halbverdauten Speisen gemengt erhält man den Magensaft zuweilen beim Erbrechen jedoch nur in den im Ganzen seltenen Fällen, wo das Erbrechen mechanische Ursachen hat.

Alle chemischen Einwirkungen auf die Magenschleimhaut haben mit Ausnahme einiger Gewürze (Pfeffer u. s. w.) stets wesentliche Veränderung des secernirten Magensaftes zur Folge, meist wird eine nur schwach saure oder neutrale, ja zuweilen selbst alkalische und dann eiweisshaltige Flüssigkeit abgeschieden, die man wohl als Transsudat ansehen muss, ebenso ist die bei acuten und chronischen Magencatarrhen und anderen Krankheiten des Magens bei Kindern und Erwachsenen im Erbrochenen ausgeworfene Flüssigkeit wohl häufig intensiv sauer reagirend, aber sehr selten wird man verdauende Eigenschaften an solchen Flüssigkeiten constatiren und die im Magensafte von Hunden constant gefundene freie Salzsäure wird kaum jemals in derartigen Flüssigkeiten

*) Friedreich in Virchow's Arch. Bd. 30. S. 377.

anzutreffen sein. Freie Milchsäure, Essigsäure, Buttersäure, besonders die beiden ersteren sind wahrscheinlich als Produkte im Magen verlaufender Gährungen sehr häufig im Erbrochenen von Kindern bei Magencatarrhen und bei Erwachsenen besonders bei Erbrechen anämischer Personen und bei Ueberladung des Magens mit Speisen und Getränken in sehr bedeutenden Quantitäten anzutreffen. Ebenso finden sich diese drei Säuren sehr häufig reichlich im Mageninhalt bei der Section von Personen, die an fieberhaften Krankheiten gestorben sind.

Der Magen findet sich bei Sectionen sehr häufig, soweit als seine innere Oberfläche von Flüssigkeit bespült wird, an dieser Oberfläche gallertig gequollen oder es ist die innere, vielleicht auch tiefere Schichten, ohne Quellung aufgelöst. Die oft bedeutende gallertige Quellung ist Folge der Anätzung durch Milchsäure und Essigsäure, die Lösung ohne Quellung meist durch Verdauung nach dem Tode bewirkt; der letztere Befund wird daher nach plötzlichem Tode bei Menschen und Thieren angetroffen, wenn der Magen sich in Verdauung beim Eintritt des Todes befand.

Die qualitative Untersuchung der in einem Mageninhalte befindlichen freien Säuren kann erst nach vorheriger Trennung durch Destillation geschehen. Man verdünnt nöthigenfalls die Flüssigkeit hinreichend mit Wasser, destillirt aus einer geräumigen Retorte und kühlt die übergehenden Dämpfe im LIEBIG'schen Kühlrohr und kann die Temperatur der Flüssigkeit, wenn das Schäumen es nicht hindert, bis 125°—130° steigen lassen. Im Destillate sucht man Essigsäure und Buttersäure nach §. 71. auf, auch auf Salzsäure kann man darin prüfen. Im Destillationsrückstande sucht man nach §. 75. Milchsäure auf, indem man sie direct aus der sehr concentrirten Flüssigkeit durch Schütteln mit Aether zunächst extrahirt u. s. w.

Zur Bestimmung des Aequivalents der freien Säure kann man sich mit Vortheil der in §. 180. beschriebenen Titrirmethode mit Aetznatronlauge bedienen.

Um freie Salzsäure im Magensafte, Mageninhalte, Erbrochenen nachzuweisen, dürfte kaum ein anderes Verfahren Empfehlung verdienen, als das von C. SCHMIDT*) in Anwendung gezogene. In einer gemessenen Quantität der Flüssigkeit wird nach Filtriren derselben und Auswaschen die Salzsäure durch Salpetersäure und salpetersaures Silberoxyd gefällt, der Silberniederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und nach §. 168. bestimmt. Das Filtrat wird darauf im Porcellantiegel oder

*) BIDDER u. SCHMIDT die Verdauungssäfte u. d. Stoffwechsel. 1852. S. 44.

Schälchen zur Trockne verdunstet, der Rückstand verkohlt und in der Kohle und Asche Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Schwefelsäure, Phosphorsäure nach den oben für die Aschen angegebenen Methoden bestimmt. Zur Bestimmung des Ammoniakgehalts wird eine gemessene Portion der Flüssigkeit mit Barytwasser deutlich alkalisch gemacht, aus tubulirter Retorte dann diese Mischung der Destillation unterworfen, während sich in der Vorlage etwas Salzsäure befindet. Man destillirt $^3/_4$ der Flüssigkeit ab, verdunstet das Destillat nach Zusatz von Platinchlorid auf dem Wasserbade zur Trockne, übergiesst den Rückstand mit Alkohol und Aether, spült damit den Platinsalmiak auf ein kleines gewogenes Filter, trocknet bei 100° nach genügendem Auswaschen mit Alkohol und Aether und wägt nach dem Erkalten über Schwefelsäure. Nach Tabelle II. (siehe Anhang) berechnet man aus dem Platinsalmiak das Ammoniak, berechnet überhaupt alle gefundenen Säuren und Basen für 100 Ccm. untersuchte Flüssigkeit und vergleicht die Aequivalente der gefundenen Basen mit denen der Säuren, indem man zunächst die Schwefelsäure als an Kali, Natron gebunden betrachtet, dann die noch übrigen Basen-Aequivalente an Phosphorsäure als saure Phosphate $PRH_2O_4$ und an Salzsäure gebunden betrachtet. Die dann noch übrige Salzsäure ist als freie Säure anzusehen.

Dieser ausserordentlich umständliche Weg ist der einzige bekannte, der einige Sicherheit giebt.

Allerdings erhält man aus dem Mageninhalte und Magensafte oft bei der Destillation Salzsäure, aber hier bleibt noch die Möglichkeit, dass Chlorcalcium und Chlormagnesium, die sich oft in dieser Flüssigkeit ziemlich reichlich finden, durch freie Milchsäure beim Destilliren zersetzt werden.

Um zu untersuchen, ob eine Flüssigkeit, die aus dem Magen stammt, verdauende Kraft besitzt, prüft man am Besten ihr Verhalten zu ausgewaschenem Blutfibrin. Man giesst eine Portion der klar filtrirten Flüssigkeit in ein Kölbchen, bringt eine kleine Flocke solchen Fibrins hinzu und lässt die Flüssigkeit längere Zeit bei 37° bis 40° im Luftbade darauf einwirken, indem man in Zwischenräumen von mehreren Stunden beobachtet, ob eine theilweise oder völlige Lösung stattgefunden hat. Ist in 12 Stunden keine Einwirkung zu erkennen oder ist Fäulnissgeruch aufgetreten, so ist das Resultat ein negatives. Auch zur quantitativen Schätzung der verdauenden Kraft ist diese Methode noch die Brauchbarste, indem die verdauende Kraft ihren Ausdruck in der Geschwindigkeit der Lösung des Fibrin findet.

Die älteren Versuche wurden in der Weise angestellt, dass in eine

abgemessene Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit eine abgewogene Portion coagulirtes und in Würfel von bestimmter Grösse zerschnittenes Hühnereiweiss gebracht, eine bestimmte Zeit bei Bluttemperatur damit digerirt, dann abfiltrirt, gewaschen und das ungelöste Eiweiss getrocknet und gewogen wurde. Durch einen gesonderten Versuch wurde in einer Portion dieser Eiweisswürfel der Gehalt an fester Substanz bestimmt.

Diese Versuchsweise wäre ganz gut, wenn es nicht sehr starker Energie des Magensaftes bedürfte, um eine hinreichende Quantität coagulirtes Eiweiss zu lösen. Fibrin löst sich viel leichter, giebt also schnellere und schärfere Resultate. Das Nähere für derartige Versuche findet man in BRUECKE's*) Arbeiten erläutert.

Da der Magensaft oder erbrochene Massen zuweilen reichlich Pepsin enthalten, aber wegen mangelnder freier Salzsäure oder Milchsäure nicht verdauen können, ist der Pepsingehalt erst dann durch den eben geschilderten Verdauungsversuch zu ermitteln, nachdem man der Flüssigkeit das gleiche Volumen einer Mischung von 8 Ccm. einer rauchenden Salzsäure und 992 Ccm. Wasser zugesetzt hat. Die Flüssigkeit erhält dabei, wenn sie neutral war, den ungefähren Gehalt von 0,1 pCt. ClH und wenn auch die Verdünnung die Verdauungsenergie etwas mindert, ist es doch nicht anders leicht zu machen, kleine Portionen Salzsäure ohne Nachtheil zuzufügen und die Verzögerung durch die Verdünnung ist nicht zu vermeiden.

243. Sehr häufig enthalten ausgebrochene Massen bei Magencatarrh, Cholera u. s. w. Albumin durch Erhitzen gerinnend und durch Salpetersäure gefällt. Beimengung von Galle zum Erbrochenen ist die häufigste Erscheinung bei Erbrechen nach Vomitiven, Puerperalfieber, Urämie u. s. w. Die Gallenfarbstoffe weist man durch Salpetersäure, die Gallensäuren durch Zucker und concentrirte Schwefelsäure nach, wie es in den §§. 79 und 130. ausführlich beschrieben ist.

Auch Beimengung von Blut ist oft in erbrochenen Massen zu finden, aber nur bei ganz sistirter Verdauung oder profuser Magenblutung tritt unzersetzes Blut im Erbrochenen auf, meist ist es in eine kaffeesatzartige Masse durch Einwirkung der freien Säure des Magensaftes verwandelt. Diese Massen enthalten kein Haemoglobin, sondern Haematin; bringt man sie mit etwas kohlensaurem Natron oder Aetznatron gelöst und filtrirt vor den Spectralapparat, so erkennt man bei genügender Verdünnung den in §. 123. geschilderten charakteristischen

*) Sitzungsber. d. Wien. Acad. d. Wissensch. 1859. Bd. 37. S. 14.

Absorptionsstreif. Der Magen kann aber auch andere Farbstoffe in den Speisen erhalten haben, welche bei dieser Untersuchung stören, auch reichlicher Gallegehalt im Erbrochenen ist störend. Um diese Farbstoffe zu entfernen, erwärmt man die Flüssigkeit mit etwas verdünnter Salpetersäure, filtrirt, löst den Niederschlag in sehr verdünnter Natronlauge und prüft im Spectrum.

Die Untersuchung des Erbrochenen oder Mageninhalts auf Zucker, Harnstoff, Ammoniak wird in der Weise ausgeführt, wie es für seröse Flüssigkeiten in den §§. 213 und 214. angegeben ist.

### Das Pancreassecret.

244. Da das Secret des Pancreas bei Reizung dieser Drüse durch operative Eingriffe schnell bedeutende Veränderung in der Zusammensetzung und in der physiologischen Wirksamkeit erfährt, die Anlegung der Pancreasfisteln tiefes operatives Eindringen erfordert und nur schwer in der Weise gelingt, dass einige Zeit lang Secret aufgefangen werden kann, da endlich die Secretion nur zu bestimmter Periode der Verdauung erfolgt, sind nur Wenige bis jetzt in der Lage gewesen, gutes Pancreassecret zu untersuchen. Es ist constatirt, dass sowohl Amylum, als Albuminstoffe, als auch Fette durch dies Secret chemische Aenderungen erfahren, dass also dasselbe Körper enthalten muss, welche 1) die Lösung von coagulirtem Eiweiss und von Fibrin, 2) Umwandlung der Stärke in Traubenzucker und endlich 3) Spaltung der Fette in fette Säuren und Glycerin bewirken, aber man hat erst angefangen, diese Körper von einander zu trennen. Aus den Untersuchungen von Danilewsky *) geht hervor, dass die Umwandlung von Stärke in Zucker von einem andern Stoffe bewirkt wird als die Lösung der geronnenen Eiweissstoffe, dass endlich die Spaltung der Fette wahrscheinlich durch einen dritten Bestandtheil des Pancreassecretes vermittelt wird. Es gelang Danilewsky auf folgende Weise die beiden ersteren Stoffe von einander zu trennen. Die Pancreasdrüse von Hunden 6—7 Stunden nach der Einnahme der Nahrung entnommen, wurde kurze Zeit einige Male in Wasser gelegt und abgespült, dann mit Sand zerrieben, die geriebene Masse in Wasser zerrührt und bei 20°—30° 1 bis 2 Stunden damit digerirt, durch Leinwand filtrirt, ausgepresst. Das erhaltene Filtrat kann saure, neutrale oder alkalische Reaction haben, es wird mit gebrannter Magnesia im Ueberschuss versetzt und nochmals durch einen Spitzbeutel filtrirt. Die so gewonnene Flüssigkeit zeigt die

*) Virchow's Arch. 1862. Bd. 25. S. 279.

Wirkung des pancreatischen Saftes auf Fibrin und Amylum, sie wirkt dagegen nicht auf Fette ein. In ähnlicher Weise wie Bruecke zur Isolirung des Pepsins sich der Fällung mit ätherischer Cholesterinlösung bedient hat (vergl. §. 156.), fällt Danilewsky die beschriebene Flüssigkeit mit käuflichem Collodium. Er brachte die Flüssigkeit in eine Flasche von dreifachem Volumeninhalt der Flüssigkeit, goss $1/3$ des Volumens*) der Flüssigkeit dickes Collodium ohne Umrühren darauf, verschloss die Flasche, schüttelte stark und anhaltend, goss dann in ein weites Cylinderglas aus, indem er unter stetem Umrühren der Flüssigkeit den Aether entweichen liess. Der Niederschlag scheidet sich dabei als kleine runde Körnchen, nicht in Klumpen aus. Man bringt den Niederschlag auf ein Leinwandläppchen, bearbeitet das Filtrat nochmals in gleicher Weise mit Collodium und filtrirt dann durch dasselbe Läppchen. Die ablaufende Flüssigkeit enthält noch den auf Amylum wirkenden Stoff, der Niederschlag enthält dagegen einen Theil des Eiweisskörper lösenden Stoffes, der nicht auf Amylum wirkt. Man wäscht den Niederschlag mit 60—70procentigem Alkohol nochmals aus, trocknet ihn zwischen Fliesspapier, löst durch Mischung von Alkohol und Aether das Collodium auf, filtrirt ab, wäscht mit Aether aus. Uebergiesst man den jetzt bleibenden Rückstand mit Wasser, so löst sich der fibrinlösende Stoff auf, während etwas Eiweiss ungelöst bleibt.

Dieser Körper ist unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser; es ist zweifelhaft, ob er durch heisse Salpetersäure gelb gefärbt wird. Ueberhaupt sind seine Eigenschaften nur in soweit untersucht, als seine Fähigkeit, Fibrin in schwach alkalischer oder neutraler nicht in saurer Flüssigkeit zu lösen, ermittelt ist.

Der Körper, welcher Amylum in Zucker umwandelt, wurde noch etwas dadurch gereinigt, dass die Flüssigkeit schnell mit der Luftpumpe auf $1/6$ des Volumens abgedampft, dann mit absolutem Alkohol gefällt wurde. Durch eine Mischung von 2 Theilen Alkohol und 1 Theil Wasser wird der wirksame Körper von Albuminstoffen getrennt, nach Filtriren der Lösung dieselbe mit der Luftpumpe verdunstet. Durch Dialyse (vergl. §. 10.) wurde endlich die concentrirte Lösung dieser Substanz in Wasser von der Beimengung von Tyrosin und anorganischen Salzen einigermaassen befreit. An eine Reindarstellung ist hierbei nicht zu denken, aber es ist auf diesem Wege sicher ermittelt, dass die auf Amylum wirkende Substanz eine andere ist als die, welche Fibrin löst. Amylum wird durch jene Substanz ebenso wie durch pancreatischen

*) Fälschlich ist S. 289. in Danilewsky's Arbeit [illegible] Volumen gesetzt.

Saft in alkalischer, neutraler, langsamer in saurer Flüssigkeit in Zucker umgewandelt.

Der natürliche pancreatische Saft, eine wasserhelle, klare beim Schütteln stark schäumende und beim Schütteln mit Fetten diese auf das Feinste emulsionirende Flüssigkeit, zersetzt sich selbst wenige Grade über 0° in wenigen Stunden unter Trübung; er enthält aber schon frisch bei stark alkalischer Reaction neben den genannten Stoffen Tyrosin, Leucin, vielleicht etwas Albumin und einen durch Essigsäure beim vorsichtigen Zusatz fällbaren Körper, der nicht hinreichend untersucht ist (Paralbumin oder Caseïn und dergl.). Von anorganischen Stoffen findet sich in der Asche des pancreatischen Saftes ganz besonders kohlensaures Natron, welches wohl in dem Safte mit Albumin- oder Fermentkörpern in Verbindung ist.

Die Umwandlung der Eiweissstoffe durch Pancreassecret oder Aufguss der Pancreasdrüse unter Bildung von eigenthümlichen Peptonen ist neuerdings Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen*), nachdem W. Kuehne nachgewiesen hatte, dass neben den Peptonen reichlich Leucin, Tyrosin und andere Stoffe als weitere Zersetzungsprodukte der Eiweisskörper gebildet werden. Ueber die Eigenschaften der Pancreaspeptone und Eigenthümlichkeiten der Pancreasverdauung stellte Diakonow**) zahlreiche Untersuchungen an.

Zuweilen findet sich eine Ansammlung von Pancreassecret in Divertikeln des pancreatischen Drüsengangs; so wurde es in einem Falle bei einer Katze und ebenso bei einem Pferde (hier 75 Ccm.) gefunden. Die letztere Flüssigkeit zeigte alle physiologische Wirkungen des Pancreassecretes. Von anorganischen Salzen enthielt dieselbe besonders phosphorsaures Natron, welches beim Abdampfen bei gewöhnlicher Temperatur herauskrystallisirte.

Wenn durch Narben, Geschwülste u. dergl. die Ausmündung des pancreatischen Ganges in den Darm verschlossen wird, schwellen die Gänge in der Drüse unter Verödung der Drüsensubstanz zuweilen bedeutend an. In solcher Flüssigkeit, die gelblich und zähe war, fand sich Harnstoff neben Leucin und Tyrosin.

Mit Ausnahme der Untersuchung auf die Wirksamkeit des Secretes bezüglich der Umwandlung der Albuminstoffe, des Amylum und der Fette wird jede qualitative und quantitative Analyse dieses Secretes nach

*) W. Kuehne Virchow Arch. Bd. 39. S. 130. Fudakowski Centralbl. d. med. Wiss. 1867. No. 35. Schwerin Jahresber. d. Leist. u. Fortschr. d. ger. Med. 1867. S. 150. Senator Virchow Arch. Bd. 43. S. 354.

**) Hoppe-Seyler Med. chem. Untersuchungen 1867. 2. Heft.

den Methoden auszuführen sein, wie sie in dieser Abtheilung für die serösen Flüssigkeiten beschrieben ist.

Die bei Thieren selten vorkommenden Concremente im pancreatischen Gange werden in derselben Weise wie die Speichelsteine untersucht. Sie bestehen meist aus kohlensaurem Kalk.

## Untersuchung der Galle.

### Zusammensetzung.

245. Die Galle, obwohl räthselhaft hinsichtlich ihrer physiologischen Bedeutung, ist in ihrer chemischen Zusammensetzung von allen Secreten am Genauesten erforscht. Sie stellt im normalen Zustande bei Menschen und Thieren eine schleimige, völlig klare braune, gelbbraune, grüne oder bläulich grün gefärbte bitter und aromatisch schmeckende Flüssigkeit von neutraler oder schwach alkalischer Reaction dar, die durchaus keine Albuminstoffe enthält, mit Alkohol einen reichlichen in Wasser schwer und unvollständig wieder löslichen Niederschlag von Mucin mit etwas Farbstoff giebt, im Wesentlichen aber eigenthümliche Säuren an Natron oder Kali gebunden enthält, die ausser in Galle und Darminhalt sich im normalen Zustande im ganzen Körper nicht finden. Bei Säugethieren ist es meist Taurocholsäure an Natron gebunden, welche die Hauptmasse des festen Rückstandes der Galle darstellt, bei Rindern, weniger beim Menschen ist daneben glycocholsaures Natron vorhanden, beim Schweine und bei Vögeln finden sich eigenthümliche, noch nicht hinreichend untersuchte Gallensäuren. Lecithin und Cholesterin sind in jeder normalen Galle gefunden, die darauf untersucht ist, auch ein geringer Gehalt an Fetten scheint in jeder Galle zu sein; die Farbstoffe, die ebenfalls in jeder Galle auftreten, zeigen manche Verschiedenheiten. Beim Menschen, ebenso bei den meisten fleischfressenden Säugethieren ist, wie es scheint, das Bilirubin der hauptsächliche färbende Bestandtheil. Bei Pflanzenfressern zeigt sich meist grüne Färbung der Galle, es ist aber noch nicht bekannt, welche chemische Eigenschaften der sie färbende Stoff besitzt. Neben diesen organischen Körpern enthält die Galle stets phosphorsaures Natron, Chlornatrium, etwas phosphorsauren Kalk und Eisenoxyd, auch meist Spuren von Kupfer.

Sehr häufig finden sich in der Gallenblase beim Menschen, auch nicht selten bei Thieren Concremente, die am häufigsten aus Cholesterin und Bilirubinkalk im Wesentlichen bestehen; aber auch andere Concremente sind zuweilen in der Gallenblase gefunden.

Pathologische Beimengungen wie Albumin, veränderten Blutfarbstoff, Zucker, Harnstoff, kommen öfters vor, auch kann durch Entzündung und Verstopfung der Gallenblase eine Ansammlung von Flüssigkeit in der Gallenblase zu Stande kommen, die gar keine Galle mehr enthält.

So lange die Galle Schleim enthält, zersetzt sie sich schnell, indem ihre Reaction stärker alkalisch und der Geruch faulig wird. Bei dieser Fäulniss zerfällt auch die Taurocholsäure leicht unter Bildung von Cholalsäure, welche in der frischen Galle noch nie gefunden ist. Wird der Schleim der Galle, der übrigens völlig klar darin gelöst ist, durch Alkohol ausgefällt, so zeigt die Flüssigkeit keine Neigung zur Zersetzung mehr, auch nicht nach Verdunsten des Alkohols. Auch die Gallenfarbstoffe erfahren bei der Fäulniss der Galle chemische Veränderungen, doch bleiben sie auch in fauler Galle durch Salpetersäure nachweisbar (vergl. §. 130.), wenn sie in der frischen Galle diese Reaction gaben (was z. B. bei der Rindsgalle nicht der Fall ist).

**Verhalten der normalen Galle zu den wichtigeren Reagentien.**

246. Die Galle ist mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar, giebt dagegen mit Alkohol einen reichlichen flockigen, beim Trocknen sehr schwindenden Niederschlag von Mucin. Verdampft man sie zur Trockne im Wasserbade, so hinterlässt sie einen harzigen spröden beim Erwärmen erweichenden sehr hygroskopischen Rückstand. Alkalien verändern oft die Farbe der Galle, aber bewirken keine Niederschläge, während diese durch Säuren reichlich entstehen. Fügt man wenig Essigsäure zur Galle, so wird zunächst nur der Schleim gefällt, ebenso beim Zusatz von einigen Tropfen sehr verdünnter Mineralsäuren, durch Zusatz von grossen Säuremengen entstehen Niederschläge von Glycocholsäure zunächst in Flocken, die bald zur harzigen Masse zusammenbacken; in concentrirter Schwefelsäure löst sich dieser Niederschlag wieder auf mit bräunlicher Farbe und starker grünlicher Fluorescenz. Chlorbarium bringt in der Galle nur dann einen Niederschlag hervor, wenn sie stark alkalisch geworden ist und auch bereits Cholalsäure enthält, dagegen geben Bleizuckerlösung und Bleiessig und überhaupt viele Salze schwerer Metalle unlösliche Niederschläge, die aus Verbindungen der Gallensäuren mit diesen Metallen bestehen.

Fügt man zu einer Galle zunächst Bleizuckerlösung, so wird dadurch hauptsächlich die Glycocholsäure gefällt, nach völliger Ausfällung mit diesem Reagens giebt Bleiessig noch einen Niederschlag, der hauptsächlich taurocholsaures Bleioxyd enthält. Zur völligen Ausfällung

dieser Säuren ist Zusatz von etwas Ammoniak ausser dem Bleiessig erforderlich.

Dampft man die Galle im Wasserbade zur Trockne ein, extrahirt den Rückstand mit absolutem Alkohol, filtrirt, concentrirt die Lösung im Wasserbade, bringt sie in eine Flasche und fällt durch einen grossen Ueberschuss von Aether, so entsteht zunächst ein harziger Niederschlag, der sich in einigen Stunden, Tagen oder Monaten in schöne Krystallnadeln verwandelt. Es krystallisiren nämlich hierbei glycocholsaures und taurocholsaures Alkali aus (letzteres z. B. rein in der Galle des Hundes, der Katze, des Marder), in der ätherischen Lösung bleiben Cholesterin, Lecithin und Fette, welche man durch Verdunsten dieser Lösung zum Theil krystallisirt erhalten kann, gelöst.

Bei der trocknen Destillation des Verdampfungsrückstandes der Galle erhält man sehr reichlich ein stark aromatisch riechendes flüchtiges Oel.

Die Schweinegalle giebt mit krystallisirtem schwefelsauren Natron in hinreichender Quantität versetzt einen flockigen Niederschlag von hyoglycocholsaurem Alkali; der Niederschlag ist in Wasser wieder leicht löslich; andere Gallensäuren geben diesen Niederschlag nicht, man kann also Schweinegalle hierdurch von anderer Galle unterscheiden.

Schüttelt man die Galle von Menschen oder fleischfressenden Thieren mit Chloroform, so geht ein Theil des Cholesterin und Bilirubin in die Lösung über und scheidet sich krystallinisch aus, wenn man die Chloroformlösung abhebt und verdunsten lässt.

Jede Galle, welche Gallensäure enthält, giebt mit Zucker und concentrirter Schwefelsäure die in §. 79. geschilderte PETTENKOFER'sche Reaction. Es kommen, wenn auch sehr selten, Fälle vor, in denen bei der Section aus der Gallenblase entnommene dunkel oder hellgefärbte menschliche Gallen keine Purpurfärbung mit Zucker und Schwefelsäure geben und eben auch keine Gallensäuren mehr enthalten.

### Untersuchung der Galle auf Albumin, Blutfarbstoff, Zucker, Harnstoff, Leucin.

247. Zur Untersuchung der Galle auf Albumin wird dieselbe mit verdünnter Essigsäure vorsichtig neutralisirt und dann zum Kochen erhitzt; ist Albumin zugegen, so wird es dabei coagulirt. Statt dessen kann man die Galle durch Ueberschuss von Alkohol fällen, den Niederschlag abfiltriren, auswaschen und mit starker Essigsäure ausziehen, welche das Mucin ungelöst lässt, aber die coagulirten Eiweissstoffe löst.

Man verdunstet die filtrirte essigsaure Lösung auf kleines Volumen und verdünnt dann mit concentrirter Glaubersalzlösung; hatte die Essigsäure Albuminstoffe ausgezogen, so entsteht ein flockiger Niederschlag. Da die Säuren aus der Galle Gallensäuren fällen, kann man sie zum Nachweis des Albumin nicht direct benutzen.

Um in einer Galle Spuren von Zucker nachzuweisen, entfärbt man sie wenigstens theilweise am Besten mit Blutkohle, filtrirt und prüft nun mit TROMMER'scher oder BOETTCHER'scher Probe nach §. 90.

Da die Galle bei Bluttemperatur binnen kürzester Zeit nicht allein die Blutkörperchen auflöst, sondern auch das Haemoglobin in Haematin und Albuminstoffe zerspaltet unter Abscheidung des grössten Theils beider als unlöslichen Niederschlag, kann man Blutextravasate nur dann in der Gallenblase unverändert finden, wenn keine Galle da ist. Nicht allzuselten finden sich dagegen krümliche Niederschläge in der Galle der Gallenblase, welche aus derartig verändertem Haemoglobin bestehen. Löst man dieselben in etwas verdünnter Natronlauge, so giebt die Lösung im Spectrum den §. 123. beschriebenen Absorptionsstreifen und nach Fällung durch Essigsäure kann durch das Verhalten gegen Säuren und Basen, insbesondere beim Kochen mit Salpetersäure die Anwesenheit des Albuminstoffes und des Haematin nachgewiesen werden.

Um auf Harnstoff zu prüfen, verdunstet man am Besten die Galle zur Trockne, extrahirt den Rückstand mit wenig Alkohol und fällt mit grossem Ueberschuss von Aether. Man giesst nach einiger Zeit die Lösung vom Niederschlage klar ab, destillirt von derselben den Aether ab und verdunstet zur Trockne. Den Rückstand nimmt man in wenig Wasser auf, filtrirt, verdunstet zur Trockne, lässt völlig erkalten und giesst einige Tropfen starke reine Salpetersäure auf. Entsteht eine weissliche oder gelbliche Krystallisation, so wäscht man dieselbe mit starkem Alkohol und prüft die krystallinische Masse nach §. 97., ob sie aus salpetersaurem Harnstoff besteht.

Zur Auffindung von Leucin in der Galle fällt man dieselbe mit Bleiessig und etwas Ammoniak völlig aus, filtrirt, fällt in dem Filtrate durch Schwefelwasserstoffgas das Blei aus, filtrirt, dampft die Flüssigkeit ein und prüft im Rückstande nach §. 102. auf Leucin.

## Die anorganischen Stoffe der Galle.

248. Die Gallensäuren sind in der Galle fast immer an Natron gebunden, bei Seefischen hat sich zuweilen in der Galle viel Kali gefunden. Im Uebrigen sind noch von Interesse der Gehalt [illegible] Eisenoxyd und Kupfer. Fällt man die Galle [illegible]

Alkohol, so findet sich das Eisen im Niederschlage ohne Zweifel an Phosphorsäure gebunden; in welcher Verbindung das so häufig vorkommende Kupfer sich befindet, ist noch nicht ermittelt. Wenn die Galle, wie es bei der aus menschlichen Gallenblasen entnommenen zuweilen der Fall ist, sauer reagirt, wird durch Alkohol saures phosphorsaures Alkali gefällt. Die Untersuchung der anorganischen Stoffe der Galle erfordert zunächst Trennung der in Aether löslichen Substanzen von den übrigen, ehe die Veraschung ausgeführt wird, weil nur in dieser Weise die Einwirkung der bei Verbrennung des Lecithin entstehenden Phosphorsäure auf die anorganischen Bestandtheile der Galle vermieden wird. Ausserdem ist aber auch Trennung der in absolutem Alkohol löslichen von den darin unlöslichen Stoffen erforderlich, weil bei der Veraschung des taurocholsauren Alkali schwefelsaures Salz gebildet werden kann; das in der Galle präformirt enthaltene schwefelsaure Salz wird vom Alkohol nicht gelöst.

Man behandelt daher die Galle nach dem Trocknen mit Alkohol und den Alkoholauszug mit Aether so wie es im folgenden Paragraphen beschrieben ist, verascht dann getrennt den Alkohol- und den Aetherextractsrückstand sowie die vom Alkohol nicht gelösten Stoffe und analysirt die Aschen nach den in den §§. 164. bis 176. gegebenen Methoden.

### Bestimmung des Gehaltes der Galle an Mucin, Gallensäuren, Fetten, Cholesterin, Lecithin.

249. Da die Galle der meisten Thiere sowie die des Menschen über 5 pCt. feste Substanzen enthält, ist man recht wohl im Stande, in einer Quantität von etwa 20 bis 30 Ccm. dieser Flüssigkeit die wichtigeren Bestandtheile quantitativ zu bestimmen. Man ermittelt zunächst durch Wägung im Picnometer (vergl. §. 14.) das spec. Gewicht der Flüssigkeit, misst oder wägt 20 bis 30 Ccm. genau ab, verdunstet im Wasserbade zur Trockne, wägt den Rückstand u. s. w., bis beim längeren Trocknen bei 105° keine weitere Gewichtsabnahme mehr erfolgt; beim Wägen ist der Rückstand durch Uhrglas u. dergl. gut bedeckt zu erhalten. Der feste Rückstand wird nun mit absolutem Alkohol behandelt, durch gewogenes Filter filtrirt und mit Alkohol das Filter und Ungelöste ausgewaschen, solange noch eine Lösung bemerkbar ist, der bleibende Rückstand mit dem Filter bei 105° getrocknet und gewogen. Das Alkoholextract wird auf ein kleines Volumen verdunstet, in eine Flasche gebracht, mit wenig Alkohol nachgespült, durch grossen Ueberschuss von Aether gefällt und einige Tage zur völligen Klärung stehen gelassen; dann wird die Aetherlösung abgegossen, der Aether abdestillirt

oder verdunsten gelassen, der Rückstand mit Wasser gewaschen. Auf diesem Wege erhält man 1) als den in Alkohol unlöslichen Theil Mucin und anorganische Salze; die letzteren werden durch Wägung der Asche des getrockneten und gewogenen Niederschlags bestimmt; 2) die in Alkohol löslichen, durch Aether gefällten Salze der Gallensäuren; 3) Fette, Cholesterin, Lecithin, Harnstoff aus der ätherischen Lösung, die ersteren unlöslich, letzterer löslich in Wasser. Um Cholesterin, Lecithin und Fette zu trennen, ist Verseifung mit alkoholischer Kalilauge nicht zu umgehen. Man wägt sie erst zusammen, verseift dann im Becherglase auf dem Wasserbade, bringt die Seifenlösung zur Trockne, löst dann in nicht zu wenig Wasser und schüttelt die Lösung mit mehreren Portionen Aether. Die klar abgegossenen Aetherauszüge geben beim Verdunsten das Cholesterin ziemlich rein; die ganze weitere Untersuchung wird ausgeführt wie es in §. 219. für die Aetherextracte seröser Flüssigkeiten beschrieben ist. Die Bestimmung des Harnstoffs ist in einer besondern Portion auszuführen, wie es §. 213. beschrieben ist. Die durch Aether gefällten gallensauren Salze werden nach dem folgenden Paragraphen weiter untersucht.

### Bestimmung des Gehaltes an Glyco- und Taurocholsäure im Alkoholextracte der Galle.

250. Der Niederschlag, welcher durch grossen Ueberschuss von Aether in dem concentrirten alkoholischen Auszug der Galle erhalten wird (vergl. vorigen Paragraphen), dient zur Bestimmung des Gehaltes an Glyco- und Taurocholsäure. Man löst den Niederschlag in Alkohol wieder auf, misst das Volumen der Lösung und bestimmt die Circumpolarisation im Soleil-Ventzke'schen Apparate. Ist die Lösung zu gefärbt, so kann man sie zunächst durch Blutkohle entfärben, die Blutkohle gut auswaschen, wieder auf kleines Volumen verdunsten und nun diese Bestimmung ausführen. Hat bei der Circumpolarisationsbestimmung ein Verlust stattgefunden, so misst man das Volumen der übrigen Lösung, verdunstet sie zur Trockne und wägt den bei 120° bleibenden festen Rückstand. Man löst ihn darauf in hinreichend starker Kalilauge (dieselbe darf aber nicht so stark sein, dass sie die gallensauren Salze fällt) und erhitzt die Lösung im Glasrohre 24 bis 30 Stunden im Wasserbade, giesst die Flüssigkeit in ein Becherglas aus, spült mit Wasser gut nach, fügt Aether hinzu und dann Salzsäure, bis die Flüssigkeit stark sauer ist. Die durch Salzsäure abgeschiedene amorphe Cholalsäure wandelt sich bei Gegenwart von Aether in die krystallisirte um, man filtrirt dieselbe nach 24 Stunden Stehen ab, wäscht sie mit Wasser etwas ab,

führlichere Darlegungen der bei dieser Bestimmung in Betracht kommenden Verhältnisse sind im Journ. f. prakt. Chem. Bd. 89. S. 257—282. gegeben.

**Untersuchung der Gallensteine und der Sedimente der Galle.**

251. Die bei Weitem häufigsten Concremente, welche sich in der menschlichen Gallenblase finden, und zwar sämmtliche grösseren Gallensteine, bestehen aus krystallisirtem Cholesterin ($C_{26}H_{44}O + H_2O$) und mehr oder weniger Gallenfarbstoff in Verbindung mit Kalk und kohlensaurem Kalk. Im Centrum der meist concentrisch geschichteten Cholesterinsteine ist der Gallenfarbstoffgehalt meist viel bedeutender als in den peripherischen Partieen und zuweilen lässt sich im Centrum ein Klümpchen Schleim nachweisen, welches gewöhnlich die Gelegenheitsursache zur Bildung dieser Concremente zu geben scheint. Ausser diesen Concrementen, die auch bei Rindern oft beobachtet werden, finden sich bei Menschen oft kleine schwarze, meist unregelmässig geformte Steinchen, die bei geringerem Cholesteringehalte reichlicher Farbstoff und Kalksalz enthalten und zugleich gewöhnlich kupferhaltig sind. Gelb oder braungefärbte rundliche Steinchen als Sand und Gries, die hauptsächlich aus kohlensaurem Kalk bestehen, finden sich beim Menschen selten, häufiger mit etwas phosphorsaurem Kalk gemengt bei Rindern. Flockige weiche Niederschläge in der Galle, welche theils amorph, theils krystallisirt Bilirubin (Haematoïdin) enthalten, werden oft beobachtet, Schleimmassen, gewöhnlich dunkelgrün oder braungefärbt, sind nicht selten. Die reichlich Cholesterin enthaltenden Steine zeichnen sich durch krystallinisch glänzende Bruchflächen, Weichheit, geringes spec. Gewicht aus.

Man untersucht die Gallenconcremente am Einfachsten auf folgende Weise: Die gepulverten Massen werden zunächst mit Wasser ausgekocht um die Reste von Galle, die sich darin gewöhnlich befinden, zu entfernen; den Rückstand extrahirt man mit einer Mischung von etwa gleichem Volumen Alkohol und Aether, so lange diese Mischung noch etwas aufnimmt. Das Ungelöstgebliebene wird mit Salzsäure übergossen (es entsteht dabei Aufbrausen, wenn kohlensaurer Kalk zugegen ist) und mit Wasser gut ausgewaschen. Es bleiben jetzt nur noch Gallenfarbstoffe zurück, die am Besten nach den in den §§. 126. bis 129. nach STAEDELERS Untersuchungen gegebenen Vorschriften dargestellt werden.

Die ätherisch-alkoholische Lösung auf ein kleines Volumen verdunstet lässt beim Erkalten das Cholesterin herauskrystallisiren, dessen sichere Erkennung keine Schwierigkeit bietet.

löst sie dann in heissem Alkohol, verdunstet auf kleines Volumen, lässt sie zur Krystallisation der Cholalsäure ($C_{24}H_{40}O_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$) einige Zeit stehen, trocknet dann bei 120° und wägt. Die wässrige salzsaure Flüssigkeit, welche von der Cholalsäure abfiltrirt ist und das Waschwasser werden mit reinem kohlensaurem Kali übersättigt zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Salpeter gemischt und nach §. 59. der Schwefelgehalt dieser Masse durch Glühen, Auflösen der Schmelze in Salzsäure, Fällung mit Chlorbarium u. s. w. bestimmt. Da der Schwefelgehalt in dieser Substanz nur aus dem Taurin, dieses aber nur aus der Taurocholsäure herstammen kann, so kann man aus dem erhaltenen schwefelsauren Baryt ohne Weiteres die Taurocholsäure berechnen, welche in der Galle enthalten war und zwar giebt das Gewicht des erhaltenen schwefelsauren Baryts multiplicirt mit 2,2086 in Grammen das Gewicht der Taurocholsäure an, welche sich in der untersuchten alkoholischen Lösung befand. Da nun ferner 100 Thl. Taurocholsäure 72,22 Thl. Cholalsäure geben, so lässt sich berechnen, ob die in oben geschilderter Weise bestimmte Cholalsäure gerade der Taurocholsäure entspricht, oder ob mehr Cholalsäure gefunden ist. Ein etwaiger Ueberschuss von Cholalsäure zeigt die Gegenwart von Glycocholsäure an, die dann aus diesem Ueberschuss von Cholalsäure berechnet wird. 100 Thl. Cholalsäure entsprechen 113,98 Thl. Glycocholsäure.

In der oben vorgeschriebenen Untersuchung der Circumpolarisation bietet sich nur für diese Bestimmung eine gute Controle für die Analyse. Ist nämlich a die beobachtete Drehung in Graden für gelbes Licht bei 0,1 m. langer Schicht, m der aus dem schwefelsauren Baryt berechnete Gehalt an Taurocholsäure, so ist

$$n = \frac{100 . a - m . 25,3}{27,6}$$

der Gehalt der Flüssigkeit an Glycocholsäure, da die spec. Drehung der an Natron gebundenen Taurocholsäure in alkoholischer Lösung = + 25°,3, die der Glycocholsäure + 27°,6 für gelbes Licht ist.

Ergab die Circumpolarisation einen geringeren Werth als die Bestimmung der Cholalsäure, so würden optisch unwirksame fette Säuren im Gemenge gewesen sein, ein zu hoher Werth dagegen könnte durch die Anwesenheit präformirter Cholalsäure in der Galle bedingt sein.

Die obige Bestimmung von Taurochol- und Glycocholsäure in der Galle stützt sich wesentlich darauf, dass beide Säuren durch Kochen mit Kali vollkommen gespalten und das Taurin so wenig als die Cholalsäure durch weiteres Erhitzen mit Kalilauge angegriffen werden. Aus-

führlichere Darlegungen der bei dieser Bestimmung in Betracht kommenden Verhältnisse sind im Journ. f. prakt. Chem. Bd. 89. S. 257—282. gegeben.

**Untersuchung der Gallensteine und der Sedimente der Galle.**

251. Die bei Weitem häufigsten Concremente, welche sich in der menschlichen Gallenblase finden, und zwar sämmtliche grösseren Gallensteine, bestehen aus krystallisirtem Cholesterin ($C_{26}H_{44}O + H_2O$) und mehr oder weniger Gallenfarbstoff in Verbindung mit Kalk und kohlensaurem Kalk. Im Centrum der meist concentrisch geschichteten Cholesterinsteine ist der Gallenfarbstoffgehalt meist viel bedeutender als in den peripherischen Partieen und zuweilen lässt sich im Centrum ein Klümpchen Schleim nachweisen, welches gewöhnlich die Gelegenheitsursache zur Bildung dieser Concremente zu geben scheint. Ausser diesen Concrementen, die auch bei Rindern oft beobachtet werden, finden sich bei Menschen oft kleine schwarze, meist unregelmässig geformte Steinchen, die bei geringerem Cholesteringehalte reichlicher Farbstoff und Kalksalz enthalten und zugleich gewöhnlich kupferhaltig sind. Gelb oder braungefärbte rundliche Steinchen als Sand und Gries, die hauptsächlich aus kohlensaurem Kalk bestehen, finden sich beim Menschen selten, häufiger mit etwas phosphorsaurem Kalk gemengt bei Rindern. Flockige weiche Niederschläge in der Galle, welche theils amorph, theils krystallisirt Bilirubin (Haematoïdin) enthalten, werden oft beobachtet, Schleimmassen, gewöhnlich dunkelgrün oder braungefärbt, sind nicht selten. Die reichlich Cholesterin enthaltenden Steine zeichnen sich durch krystallinisch glänzende Bruchflächen, Weichheit, geringes spec. Gewicht aus.

Man untersucht die Gallenconcremente am Einfachsten auf folgende Weise: Die gepulverten Massen werden zunächst mit Wasser ausgekocht um die Reste von Galle, die sich darin gewöhnlich befinden, zu entfernen; den Rückstand extrahirt man mit einer Mischung von etwa gleichem Volumen Alkohol und Aether, so lange diese Mischung noch etwas aufnimmt. Das Ungelöstgebliebene wird mit Salzsäure übergossen (es entsteht dabei Aufbrausen, wenn kohlensaurer Kalk zugegen ist) und mit Wasser gut ausgewaschen. Es bleiben jetzt nur noch Gallenfarbstoffe zurück, die am Besten nach den in den §§. 126. bis 129. nach Staedelers Untersuchungen gegebenen Vorschriften dargestellt werden.

Die ätherisch-alkoholische Lösung auf ein kleines Volumen verdunstet lässt beim Erkalten das Cholesterin herauskrystallisiren, dessen sichere Erkennung keine Schwierigkeit bietet.

Die salzsaure Lösung wird zur Trockne in einem Schälchen verdunstet, der Rückstand geglüht und nach dem Erkalten in Wasser und ein wenig Salzsäure wieder gelöst. Enthält die Lösung Kupferoxyd, so giebt sie mit Aetzammoniak übersättigt blaue Färbung. Man untersucht die Lösung im Uebrigen wie die einer Asche nach §. 164.

Zur quantitativen Bestimmung würde das Steinpulver zu trocknen und zu wägen sein, ebenso der Rückstand des Alkohol-Aetherextractes bei 110° getrocknet und der auf gewogenem Filter gesammelte in Aether, Salzsäure und Wasser unlösliche Theil des Steins nach Trocknen bei 110°.

In der salzsauren Flüssigkeit, die wie oben angegeben zur Trockne verdunstet und deren Rückstand nach dem Glühen in Wasser und etwas Salzsäure wieder gelöst wird, fällt man das Kupfer durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas, filtrirt und bestimmt im Filtrate Eisen, Kalk, Magnesia und Phosphorsäure nach den für die Aschenanalyse gegebenen Methoden. Das Schwefelkupfer wird mit dem Filter in einen gewogenen Platintiegel bei gutem Luftzutritt bis zur Verkohlung des Filters erhitzt, dann mit Salpeter und etwas kohlensaurem Natron zum Schmelzen erhitzt, die Masse nach dem Erkalten in Wasser aufgelöst. Das Kupferoxyd auf einem aschefreien Filterchen gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, wieder in jenem Platintiegel bei gutem Luftzutritt verbrannt und das geglühte Kupferoxyd nach dem Erkalten gewogen.

## Untersuchung des Schweisses.

252. Der Schweiss vom Menschen und vom Pferde, soweit diese Secrete bis jetzt untersucht sind, enthält neben einer nicht unbedeutenden Quantität anorganischer Salze, besonders Chlorkalium, Chlornatrium, geringe Mengen von Harnstoff, fetten flüchtigen Säuren, theils frei, theils an Alkali gebunden, besonders Buttersäure, dagegen keinen Zucker im normalen Zustande. Nach Einnahme von Benzoësäure soll der Schweiss Hippursäure enthalten; bei Diabetes ist zuweilen Zuckergehalt des Schweisses constatirt. Bei Aufhören der Nierensecretion besonders im urämischen Stadium nach Cholera ist der Schweiss zuweilen so reich an Harnstoff, dass die Körperoberfläche mit Krystallen von Harnstoff bedeckt wird. Geringer Albumingehalt ist vor Kurzem im Schweisse gefunden*); die Ursache der Klebrigkeit gewisser pathologischer Schweisse ist noch nicht bekannt.

Die von unreiner Haut gesammelten Schweisse können Leucin und

*) Leube Centralbl. f. d. med. Wiss. 1869. Nr. 39.

Tyrosin neben Baldriansäure und Ammoniak enthalten; die sogenannten „stinkenden Fussschweisse“ sind solche durch Schmutz, faulendes Epithel und Talgdrüsensecret verunreinigte Flüssigkeiten; die reinen Secrete der Schweissdrüsen enthalten weder Tyrosin und Leucin, noch haben sie einen üblen Geruch.

Die Reaction ist im normalen Zustande stets sauer gefunden bei der Untersuchung des frischen Secretes, aber beim Stehen wird dieselbe meist sehr bald neutral oder selbst alkalisch, es enthält dann nachweisbar Ammoniak, welches wohl auf gleiche Weise aus dem Harnstoff durch Gährung entsteht als im Harne; Gelegenheit zur Verunreinigung des Schweisses mit zersetzenden Pilzen und Infusorien ist bei der allein möglichen Methode des Auffangens nur zu reichlich vorhanden.

Daher ist es wichtig, jede zu untersuchende Portion Schweiss sofort nach dem Auffangen mit dem 3fachen Volumen Alkohol zu mischen, um diese Zersetzungen zu vermeiden.

Die sämmtlichen Untersuchungen des Schweisses werden wie die von Transsudaten ausgeführt. Auf Zucker kann man mit Trommer'scher Probe erst nach Ausfällung des Albumin prüfen.

Rothe Färbung der Wäsche, in selteneren Fällen blaue Färbung derselben durch Schweisse sind öfter beobachtet. Bizio wies in zwei Fällen Indigo als die Ursache der blauen Färbung nach (vergl. §. 118.).

Die Thränen, obwohl der Entstehung nach ein unzweifelhaftes Secret, zeichnen sich vor den Transsudaten nur durch reichlicheren Gehalt an Chlornatrium aus. Sie sind im normalen und pathologischen Zustande des Auges noch sehr wenig untersucht. Man würde sie in der Weise, wie es für seröse Flüssigkeiten im Allgemeinen angegeben ist, untersuchen müssen.

## Untersuchung der Milch und des Colostrum.

### Zusammensetzung und Verhalten der Milch im Allgemeinen.

253. Die Milch stellt ein in seinen physikalischen Eigenschaften Jedem bekanntes Secret dar, welches in einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit runde Körperchen von sehr verschiedener aber stets mikroskopischer Grösse suspendirt enthält, die aus einem bei gewöhnlicher Temperatur nicht völlig flüssigen gelbgefärbten Fette bestehen und von einem feinen membranartigen Ueberzuge von Caseïn überzogen sind. Die Flüssigkeit selbst enthält neben wenig löslichen anorganischen Salzen reichlich phosphorsauren Kalk; ihre hauptsächlichen festen Bestandtheile sind Caseïn, Albumin, Milchzucker. Ueber das Lactoproteïn vergl. §. 146.

Die Reaction der menschlichen Milch ist stets im normalen Zustande alkalisch, die der Milch von fleischfressenden Thieren scheint stets sauer zu sein, die Reaction der Kuh- und Ziegenmilch ist bald alkalisch, bald neutral, bald sauer, am Häufigsten aber auch alkalisch. Die Reaction verändert sich beim Stehen der Milch unabhängig vom Zutritt der Luft. Wenn die Milch in ein Glasrohr eingeschmolzen und auf 100° erhitzt wird, bleibt sie stets flüssig, so lange sie eingeschlossen ist und ihre Reaction ändert sich nicht. War die Milch nicht gekocht, so bilden sich in ihr fortdauernd aus Milchzucker Milchsäure und daneben etwas Alkohol und Kohlensäure, ihre Reaction wird mehr und mehr sauer und bei bestimmtem Säuregrade gerinnt das Caseïn der Milch zur gallertigen Masse. Dieser Process geht um so schneller vor sich, je höher die Lufttemperatur ist. Die gekochte Milch beginnt beim Stehen an der Luft ihre saure Gährung erst nach einiger Zeit. Die saure Gährung wird coupirt durch Ausfällen der Milch durch überschüssig zugesetzten Alkohol, ebenso hört sie fast ganz auf, wenn etwa 4 pCt. Milchsäure gebildet sind.

Wenn die Milch ruhig steht, steigt ein grosser Theil der Milchkügelchen an die Oberfläche, ohne dass jemals eine völlige Trennung von Flüssigkeit und Milchkügelchen stattfände. Die fettkügelchenreiche Schicht an der Oberfläche, der Rahm, nimmt unter Veränderung des Caseïn und wie es scheint unter geringer Fettbildung Sauerstoff aus der Luft auf und giebt Kohlensäure aus.

Die menschliche Milch und ebenso die Kuhmilch sind beim Beginn der Lactation reich an Albumin und arm an Caseïn, arm an Fett und Milchzucker, in den späteren Perioden der Lactation nimmt Caseïn-, Butter- und Milchzuckergehalt zu, bleibt dann lange Zeit für jedes Thier ziemlich constant, ist nur wenig abhängig von der Nahrung, aber doch bei Fleischfressern durchaus anders als bei Pflanzenfressern. Die Milch der letztern enthält stets ungefähr gleich viel Butter und Caseïn, ein wenig mehr Milchzucker, die Milch der Hunde ist dagegen sehr reich an Fett und Caseïn, sehr arm an Milchzucker; die Milch der Einhufer ist bei Weitem ärmer an Fett als die der Wiederkäuer. Ein geringer Gehalt an Albumin ist in jeder bis jetzt darauf untersuchten Milch durch die ganze Lactation bleibend gefunden.

Die Milch zeigt dieselbe Sonderung in Rahm und an Milchkügelchen arme Milch schon beim Verweilen in der Milchdrüse, so dass bei der Kuh die letzten beim Melken gewonnenen Portionen die butterreichsten sind.

Es würde zu weit führen, die verschiedenen physiologischen Ver-

hältnisse der Milch hier ausführlicher zu besprechen; aus dem Gesagten ergeben sich aber schon einige wichtige praktische Regeln für die Untersuchung.

1) Handelt es sich darum, die Milch eines Thieres mit Rücksicht auf Nahrung, Constitution u. s. w. zu untersuchen, so ist die Drüse ganz leer zu melken.

2) Die gewonnene Milch ist vor der Abmessung einzelner Portionen gut umzuschütteln;

3) sie darf nicht lange Zeit bereits gestanden haben, höchstens einige Minuten bis zur Untersuchung.

4) Die Reaction der Milch ist unmittelbar beim Melken zu prüfen.

### Qualitative Untersuchung der Milch.

254. Veranlassung zur qualitativen Untersuchung der Milch können die Vermuthungen geben 1) dass die Milch alt und verdorben, 2) dass sie verfälscht sei, 3) dass ihr pathologisch Stoffe beigemischt seien, die die normale Milch nicht enthält.

Die Milch ändert, wie es im vorigen Paragraphen beschrieben ist, beim Stehen ihre Reaction, sie wird saurer und saurer, aber wenn man die Anfangsreaction derselben nicht kennt, kann man auch durch Prüfung der Reaction nicht erfahren in wie weit sie eine Veränderung erlitten hat. Auch die Untersuchung der gebildeten Säure kann keine Entscheidung geben, da sauer reagirende ebengemolkene Milch gleichfalls freier Milchsäure diese Reaction verdankt. Wenn die Milch längere Zeit steht, wird sie so sauer, dass sie deutlich sauer schmeckt, bald aber, nachdem dies bemerkbar wird, gerinnt auch das Caseïn und man kann dann nicht zweifeln, dass eine solche Milch alt und verdorben ist. Aber schon vor der spontanen Gerinnung erkennt man die Zunahme der Säure an der Gerinnung der Milch beim Kochen oder beim Einleiten von Kohlensäure. Zwar gerinnt schon frische Milch zuweilen beim Kochen, dies ist im Beginn der Lactation auf einige Zeit der Fall, auch später kommt es öfters vor, ohne dass die Milch deshalb für alle Zwecke zu verwerfen wäre, aber sieht man von diesen Ausnahmefällen ab, so erfährt eine frische Milch beim Kochen keine Aenderung, auch wenn vorher Kohlensäure eingeleitet war. Beim längeren Stehen der Milch und Zunahme des Gehaltes an Milchsäure wird zunächst das Caseïn fällbar durch einen Strom von Kohlensäure und nachheriges Erhitzen zum Kochen; kurze Zeit darauf wird das Caseïn durch alleiniges Kochen ohne Anwendung der Kohlensäure fällbar, später wird es durch blosses Einleiten von Kohlensäure gefällt und endlich gerinnt die Milch

ohne Kochen und ohne Kohlensäureanwendung. Ist beim Kochen der Milch ein Coagulum entstanden, so kann es fraglich sein, ob dies aus Caseïn oder Albumin besteht; enthält es Caseïn, so war die Milch schlecht, besteht es dagegen nur aus Albumin, so liegt einer der oben bezeichneten Fälle vor. Zur Entscheidung dieser Frage versetzt man eine Probe dieser Milch mit einigen Tropfen einer Lösung von phosphorsaurem Natron, so dass jedoch die Reaction der Milch noch sauer bleibt, schüttelt um und erhitzt nun zum Kochen, enthält die Milch viel Albumin, so gerinnt sie auch jetzt bemerkbar, bestand jedoch die früher erhaltene Gerinnung aus Caseïn, so tritt nach Zusatz von phosphorsaurem Natron keine Coagulation beim Kochen ein. Gerinnt eine neutral oder alkalisch reagirende Milch beim Kochen, so kann das Gerinnsel nur aus Albumin bestehen.

Die einzigen wichtigen Verfälschungen, welchen die Kuhmilch im Handel ausgesetzt ist, sind Zusatz von Wasser und Zusatz von kohlensaurem Natron.

Wo das Brunnenwasser gypsreich ist, kann man durch Nachweis der Schwefelsäure in der Milchasche einen Anhaltepunkt für den geschehenen Wasserzusatz finden, da die Kuhmilch entweder gar kein schwefelsaures Salz oder nur ganz geringe Spuren davon enthält. Man trocknet zu dieser Untersuchung eine Portion Milch von etwa 50 Ccm., verkohlt, zieht mit Wasser aus u. s. w. wie es für die Untersuchung der Aschen angegeben ist. Die weiteren Untersuchungen der Milch rücksichtlich des Wasserzusatzes siehe unten §. 257. und §. 260. Wenn zur Verhütung der Gerinnung alter Milch vom Milchhändler, wie es in grossen Städten zu geschehen pflegt, Soda zugesetzt ist, lässt sich der Nachweis der Verfälschung der Milch nur in den Fällen liefern, wo der Händler ziemlich viel davon gebraucht hat, da Spuren von kohlensaurem Alkali in der Milchasche vorkommen. Zur Untersuchung trocknet man die Milch (etwa 50 Ccm.), verkohlt den Rückstand, extrahirt mit Wasser und beobachtet, ob auf Zusatz von Salzsäure zum concentrirten Wasserextracte der Kohle lebhaftes Aufbrausen erfolgt.

Die Vorschrift zum Zwecke der Auffindung des kohlensauren Natron mit Alkohol zu fällen, zu filtriren, das Filtrat auf ein kleines Volumen zu verdunsten und dann mit Säure zu prüfen, ob Aufbrausen entsteht, ist unzureichend, wenn nicht sehr grosse Mengen kohlensaures Natron zugesetzt sind.

Von pathologischen qualitativen Aenderungen sind nur das Erscheinen von Harnstoff, Blutfarbstoff, Blut- oder Eiterbeimengung beobachtet.

Auf Harnstoff untersucht man die Milch wie eine seröse Flüssigkeit (vergl. §. 213.). Haematoglobulingehalt und Blutkörperchengehalt erkennt man an der Farbe, letztere noch durch das Mikroskop. Eine Beimengung von Eiter, wenn sie reichlich ist, möchte sich wohl nur mikroskopisch erkennen lassen. Blaue Flecken auf der stehenden Milch sind oft beobachtet; in denselben finden sich Vibrionen und Byssusvegetationen, der färbende Stoff ist noch nicht untersucht.

### Bestimmung des spec. Gewichts der Milch.

255. Das spec. Gewicht der Milch ist vielfach als Kennzeichen der Güte der Milch angesehen und die Untersuchung desselben an vielen Orten ein polizeiliches Controlmittel. Trotzdem ist einerseits das gewöhnlich in Anwendung gezogene Verfahren der Prüfung mit dem Aräometer zu verwerfen und andererseits kann auch die sorgfältige Bestimmung des spec. Gewichts mit dem Picnometer keine sichere Entscheidung darüber geben, ob eine Milch gut oder schlecht ist. Es ist allerdings nicht zweifelhaft, dass wenn eine Milch blau durchscheinend erscheint und mit dem Aräometer ein niedriges spec. Gewicht zeigt, diese Milch eine dünne schlechte ist, dagegen wird eine blau durchscheinende Milch von hohem spec. Gewichte vielleicht nicht besser sein, und das bläulich durchscheinende des Ansehens ist also wichtiger als das spec. Gewicht für die Beurtheilung. Ein reichlicher Buttergehalt erniedrigt, reicher Caseïn- und Milchzuckergehalt erhöhen das spec. Gewicht der Milch. Da eben die Bestimmung mit allen durch Einsenkung messenden Instrumenten nicht zu gebrauchen ist, benutzt man das Picnometer für diesen Zweck. Vor seiner Füllung ist natürlich die zu untersuchende Milch gut umzuschütteln und Luftbläschen sind sorgfältig zu vermeiden.

Man könnte glauben, dass man durch das Aräometer das spec. Gewicht des Milchserum fände, dies ist aber nicht der Fall, oft giebt das Aräometer geringeres spec. Gewicht an als das Picnometer.

## Bestimmung der einzelnen Bestandtheile der Milch.

### Fette Stoffe. Salze.

256. Kaum für eine andere thierische Flüssigkeit sind so viele verschiedene Untersuchungsmethoden empfohlen und angewendet als für die Milch, es würde daher unmöglich sein, hier ohne übermässige Breite auch nur kurz die einzelnen Methoden zu besprechen und es sollen da-

her nur die genauesten und die am schnellsten ausführbaren Methoden ausführlich beschrieben werden.

Die Bestimmung des festen Rückstandes und des Gehaltes der Milch an anorganischen Salzen führt man zweckmässig ganz in der Weise aus, wie es für die serösen Flüssigkeiten in den §§. 215. und 219. beschrieben ist. Sobald die Milch zu trocknen beginnt, färbt sie sich durch eine geringe Zersetzung des amorph bleibenden Milchzuckers bräunlich: der dadurch entstehende Fehler ist zu unbedeutend, als dass es wichtig wäre, ihn zu vermeiden; trocknet man mit der Luftpumpe über Schwefelsäure, so erhält man den Rückstand völlig trocken und natürlich ohne Bräunung, aber dies ist viel umständlicher als die obige Methode. Das Aufsaugen der abgemessenen Milch in Sand auf einem Filter und Trocknen darin, wie es v. BAUMHAUER*) empfohlen und angewendet hat, wird schnelles Trocknen gestatten, giebt aber zu voluminöse Massen, wenn man sie verkohlen und veraschen will.

Trockne Rückstände von Milch sind sehr hygroskopisch und daher beim Wägen gut bedeckt zu halten.

20 Ccm. Milch wird etwa das beste Volumen sein zu der Bestimmung des Rückstandes und der Asche.

### Bestimmung des Gehaltes der Milch an Milchkügelchen und an Butter. Optische Methoden.

257. Den Grad der Durchsichtigkeit der Milch zur Bestimmung des Gehaltes an Milchkügelchen zu benutzen, versuchte zuerst DONNÉ und gab zur Messung der Dicke der Schicht von Milch, durch welche man eine Kerzenflamme gerade noch erkennen könne, ein Instrument, Laktoskop genannt, an. Neuerdings hat A. VOGEL**) auf dasselbe Prinzip eine Methode gegründet, die ohne Schwierigkeit schnelle Bestimmung gestattet.

Zu VOGEL's Milchprobe sind erforderlich: 1) ein Mischcylinder von mehr als 100 Ccm. Inhalt, an dessen Wandung durch einen Strich das Maass für 100 Ccm. Flüssigkeit angegeben ist, 2) eine in $\frac{1}{3}$ Ccm. getheilte, vielleicht 10 Ccm. oder mehr fassende Pipette und 3) ein Gefäss, zusammengesetzt aus 2 planparallelen Glasplatten, die gerade 5 mm. von einander entfernt stehen und sich in einer Messingfassung befinden.

---

*) Journ. für prakt. Chem. 1861. Bd. 84. T. 145.

**) A. VOGEL, Eine neue Milchprobe. Erlangen 1862.

Zur Ausführung dieser Probe giesst man in den Mischcylinder 100 Ccm. klares Brunnenwasser, saugt dann die zu prüfende Milch in die Pipette und lässt bis zum 0-Strich derselben zurückfliessen. Bringt dann 3 Ccm. dieser Milch in die abgemessenen 100 Ccm. Wasser, mischt gut durcheinander und bringt dann eine Probe der Mischung in das Gefäss mit planparallelen Wandungen und beobachtet durch dasselbe und die enthaltene verdünnte Milch die Flamme einer Stearinkerze, die in ziemlich dunklem Zimmer sich in mässiger Entfernung (etwa 3 Fuss) vom Beobachter befindet. Ist die Contur der Flamme noch deutlich erkennbar, so giesst man die Flüssigkeit in den Mischcylinder zurück, fügt wieder ½ pCt. Milch hinzu, mischt und untersucht wieder in obiger Weise das Bild der Kerzenflamme durch die verdünnte Milchschicht im Glaskästchen und fährt mit dieser Procedur so lange fort, bis die Umrisse der Flamme nicht mehr erkennbar sind. Man addirt dann die zugesetzten Milchportionen und findet nach folgender Tabelle den Fettgehalt der Milch:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,0 | Ccm. | Milch | entsprechen | 23,43 | pCt. | Fett. |
| 1,5 | „ | „ | „ | 15,46 | „ | „ |
| 2,0 | „ | „ | „ | 11,83 | „ | „ |
| 2,5 | „ | „ | „ | 9,51 | „ | „ |
| 3,0 | „ | „ | „ | 7,96 | „ | „ |
| 3,5 | „ | „ | „ | 6,86 | „ | „ |
| 4,0 | „ | „ | „ | 6,03 | „ | „ |
| 4,5 | „ | „ | „ | 5,38 | „ | „ |
| 5,0 | „ | „ | „ | 4,87 | „ | „ |
| 5,5 | „ | „ | „ | 4,45 | „ | „ |
| 6,0 | „ | „ | „ | 4,09 | „ | „ |
| 6,5 | „ | „ | „ | 3,80 | „ | „ |
| 7,0 | „ | „ | „ | 3,54 | „ | „ |
| 7,5 | „ | „ | „ | 3,32 | „ | „ |
| 8,0 | „ | „ | „ | 3,13 | „ | „ |
| 8,5 | „ | „ | „ | 2,96 | „ | „ |
| 9,0 | „ | „ | „ | 2,80 | „ | „ |
| 9,5 | „ | „ | „ | 2,77 | „ | „ |
| 10 | „ | „ | „ | 2,55 | „ | „ |
| 11 | „ | „ | „ | 2,43 | „ | „ |
| 12 | „ | „ | „ | 2,16 | „ | „ |
| 13 | „ | „ | „ | 2,01 | „ | „ |
| 14 | „ | „ | „ | 1,88 | „ | „ |
| 15 | „ | „ | „ | 1,78 | „ | „ |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 16 Ccm. | Milch | entsprechen | 1,68 | pCt. | Fett. |
| 17 | " | " | 1,60 | " | " |
| 18 | " | " | 1,52 | " | " |
| 19 | " | " | 1,45 | " | " |
| 20 | " | " | 1,39 | " | " |
| 22 | " | " | 1,28 | " | " |
| 24 | " | " | 1,19 | " | " |
| 26 | " | " | 1,12 | " | " |
| 28 | " | " | 1,06 | " | " |
| 30 | " | " | 1,00 | " | " |
| 35 | " | " | 0,89 | " | " |
| 40 | " | " | 0,81 | " | " |
| 45 | " | " | 0,74 | " | " |
| 50 | " | " | 0,69 | " | " |
| 55 | " | " | 0,64 | " | " |
| 60 | " | " | 0,61 | " | " |
| 70 | " | " | 0,56 | " | " |
| 80 | " | " | 0,52 | " | " |
| 90 | " | " | 0,48 | " | " |
| 100 | " | " | 0,46 | " | " |

Für den Fall, dass nur vergleichungsweise der Gehalt einer Milch an Milchkügelchen bestimmt werden soll, ist es wohl zweckmässiger, in folgender Weise diese Probe auszuführen*): Man verdünnt die zu untersuchende Milch nach gutem Umschütteln mit dem 9fachen Volumen Wasser, indem man 10 Ccm. der Milch aus einer Bürette in einen graduirten Cylinder fliessen lässt und Wasser hinzufügt, bis das Volumen der Mischung 100 Ccm. beträgt. Mit der gut umgeschüttelten Mischung füllt man eine Bürette und lässt in einem der in §. 225. geschilderten und in Fig. 14. abgebildeten Glaskästchen 5 oder 10 Ccm. dieser Mischung einfliessen. Man sieht dann durch diese Flüssigkeit nach einer 3 Fuss entfernten Stearinkerzenflamme im mässig dunklen Raume nach der dunklen Seite des Zimmers hingewendet, fügt dann cubiccentimeterweise Wasser hinzu, rührt mit einem Fischbeinstäbchen um und beobachtet durch die Mischung die Flamme, bis man durch die Flüssigkeit die Flamme als blasses leuchtendes Bildchen deutlich erkennt. In 10 Ccm. jener Mischung befindet sich 1 Ccm. Milch, waren nun noch 32 Ccm. Wasser hinzugefügt, bis das Flammenbild erkennbar wurde, so war im Ganzen 1 Ccm. Milch mit 41 Ccm. Wasser verdünnt, um das

*) Virchow Arch. B. 27. S. 394.

Flammenbildchen sichtbar zu machen. 1 Ccm. guter Kuhmilch muss mit 70 bis 75 Ccm. Wasser verdünnt werden, um durch 1 Cm. dicke Schicht der Mischung eine Kerzenflamme sichtbar werden zu lassen. Abgerahmte Milch giebt häufig bei einem Zusatz von 18 bis 20 Ccm. Wasser bereits so durchsichtige Mischung, dass man durch eine 1 Ccm. dicke Schicht dieser Flüssigkeit die Kerzenflamme sieht.

Trotz der von CASSELMANN erhobenen Einwände*), die übrigens die Zuverlässigkeit der Methode nicht berühren, scheint diese schnell ausführbare Untersuchungsmethode zur Prüfung der Güte der Milch für die meisten Zwecke die beste zu sein.

**Bestimmung des Caseïn, des Albumin und des Milchzuckers.**

258. Die Ausfällung der Albuminstoffe bietet unüberwindliche Schwierigkeiten, sobald man die Milch nicht verdünnt; fügt man dagegen so viel Wasser hinzu, dass die Milch auf ihr 20 faches Volumen verdünnt wird, so ist eine völlige Ausfällung des Caseïn und nachher des Albumin in der Kuh- und Ziegenmilch leicht zu erreichen.

Es ist daher zur Bestimmung des Caseïn und Albumin folgendes Verfahren anzuempfehlen und durch mehrere Versuche hinreichend geprüft:

Man lässt von der zu untersuchenden Milch nach Umschütteln aus einer Bürette 20 Ccm. in einen graduirten Cylinder fliessen und verdünnt mit Wasser, bis das Volumen der Mischung 400 Ccm. beträgt, giesst diese verdünnte Milch in ein hinreichend hohes Becherglas aus, fügt unter Umrühren sehr verdünnte Essigsäure tropfenweise so lange hinzu, bis sich ein flockiger Niederschlag zu zeigen beginnt, leitet nun durch die Flüssigkeit $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde einen Strom Kohlensäuregas und lässt dann einige Stunden bis Tage bedeckt stehen. Das Caseïn schlägt sich mit der Butter nieder als faserig flockiger Niederschlag, die Flüssigkeit wird klar durchsichtig und leicht filtrirbar. Man sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, wäscht aus**), trocknet Filter und Niederschlag bei 110°, lässt über Schwefelsäure erkalten und wägt. Das Gewicht mit 5 multiplicirt giebt den Gehalt von 100 Ccm. Milch an Fett und Caseïn. Die klare abfiltrirte Flüssigkeit wird dann zum Kochen erhitzt, das sich abscheidende Albumin auf

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1864. S. 447.

**) Wenn man die Fette in diesem Niederschlage besonders bestimmen will, so wäscht man denselben auf dem Filter jetzt zuerst mit Alkohol und Aether sorgfältig aus, sammelt die Filtrate in einem Becherglase, verdunstet Aether und Alkohol auf dem Wasserbade, trocknet und wägt den Rückstand.

gewogenem Filter gesammelt, ausgewaschen, bei 110° getrocknet, gewogen.

Das Volumen der gesammten vom Albumin abfiltrirten Flüssigkeit wird gemessen, gut gemischt, dann eine Bürette mit dieser Flüssigkeit gefüllt, mit einer andern Bürette 20 Ccm. FEHLING'sche Kupferlösung in einen hinreichend geräumigen Kolben gebracht, diese Lösung mit dem 4fachen Volumen Wasser verdünnt, zum Kochen erhitzt und dann cubiccentimeterweise jenes Filtrat aus der verdünnten Milch hinzugefügt unter anhaltendem ganz gelindem Kochen der verdünnten Kupferlösung, bis die blaue Farbe dieser Lösung völlig verschwunden ist, und das ganze Kupfer als Oxydul sich im Niederschlage befindet. Man liest dann ab, wie viel von der verdünnten, von Fetten und Albuminstoffen befreiten Milch erforderlich war, um das Kupferoxyd aus 20 Ccm. FEHLING'scher Lösung zu reduciren. Da nun 0,134 grm. Milchzucker erforderlich sind, um 20 Ccm. der FEHLING'schen Lösung zu reduciren, so enthält die verbrauchte Quantität der verdünnten Milch also 0,134 grm. Milchzucker und es ist nun leicht zu berechnen, wie gross der Procentgehalt der Milch selbst an Milchzucker ist. Wenn z. B. 82 Ccm. der verdünnten Milch verbraucht waren, um das Kupfer in 20 Ccm. der FEHLING'schen Lösung auszufällen, wenn ferner das gesammte Filtrat nach Ausfällung des Albumin 550 Ccm. betrug und von diesem jene 82 Ccm. entnommen waren, so ergiebt sich, dass diese 550 Ccm. Flüssigkeit 0,9 grm. Milchzucker enthielten, und da diese Quantität den Gehalt von 20 Ccm. unverdünnter Milch ausmacht, so würde die Milch 4,5 grm. Milchzucker in 100 Ccm. enthalten. Die Ausführung dieser Titrirung ist natürlich ganz übereinstimmend mit der gleichen Bestimmung im Harne (vergl. §. 202.), nur erfordert 1 Ccm. FEHLING'scher Lösung 0,0067 grm. Milchzucker statt 0,005 grm. Harnzucker zur Reduction, die Berechnung ist somit für beide ein Wenig verschieden.

### Bestimmung des Fettgehaltes der Milch.

259. Man lässt von der gut umgeschüttelten Milch 20 Ccm. in eine durch eingeriebenen Glasstopfen gut verschliessbare Flasche aus Bürette oder Pipette einfliessen, fügt etwa die gleiche Menge nicht zu schwacher Natron- oder Kalilauge, dann 50 bis 100 Ccm. Aether hinzu, verschliesst die Flasche, schüttelt gut um und lässt dann etwa ½ Stunde stehen. Die ätherische Fettlösung wird klar abgegossen oder abgehoben und in einen trocknen Glaskolben gebracht, auf die alkalisch gemachte Milch eine neue Portion Aether aufgegossen, mässig umgeschüttelt und nach einiger Zeit in den Kolben abgegossen, von Neuem die alkalische

Flüssigkeit mit Aether gewaschen u. s. w., bis der Aether offenbar keine Spuren von Fett mehr aufnimmt. Die gesammelte völlig klare, von der wässrigen Lösung vollkommen freie ätherische Flüssigkeit wird dann bei guter Kühlung mit Eiswasser der Destillation unterworfen, um den Aether wieder zu gewinnen.

Die rückständige Flüssigkeit giesst man dann in ein gewogenes Becherglas aus, spült mit mehreren kleinen Portionen Aether mittelst der Spritzflasche den Kolben und besonders den Rand des Halses gut ab, bringt diese Waschflüssigkeit gleichfalls in das Becherglas, verdunstet die ätherische Lösung auf dem Wasserbade, erhitzt dann im Luftbade auf 110°, lässt erkalten und wägt.

Will man den Aether nicht wieder gewinnen, so kann man natürlich auch das Aetherextract der mit Lauge versetzten Milch in ein hohes Becherglas abgiessen, auf warmem Wasserbade verdunsten, im Luftbade bei 110° trocknen und wägen.

Diese Methode, welche bei sorgfältiger Ausführung sehr genaue Resultate giebt, ist wegen des geringen Zeitaufwandes, den sie erfordert, der viel umständlicheren in §. 261. zu beschreibenden vorzuziehen. Sehr vorsichtiges Operiren erfordern alle Aetherextracte, wenn nicht grosse Verluste eintreten sollen.

### Bestimmung des Milchzuckergehaltes der Milch durch Circumpolarisation.

260. Ein Probirglas von etwa 20 Ccm. Inhalt füllt man zweimal vollkommen mit der zu untersuchenden Milch und schüttet sie in einen Kolben von etwa 100 Ccm. Inhalt, füllt dasselbe Probirglas dann einmal mit einer Lösung von Bleizucker von mittlerer Concentration, giesst sie zur Milch im Kolben, schüttelt um und erhitzt über kleiner Flamme zum Kochen. Um das Verdunsten vom Wasser zu vermeiden, verstopft man den Kolben mit einem Korke, in dessen Bohrung sich ein an beiden Enden offenes Glasrohr befindet. Nach dem Aufkochen der Flüssigkeit lässt man dieselbe völlig erkalten und filtrirt dann bei bedecktem Trichter in ein Cylinderglas. Das Filtrat ist, wenn die Milch frisch war, stets klar durchsichtig, sehr schwach gelblich gefärbt. War die Milch zu sauer, so neutralisirt man sie vor dem Zusatz des essigsauren Bleies mit einigen Tropfen kohlensaurem Natron. Das erhaltene Filtrat wird mittelst des SOLEIL-VENTZKE'schen Apparates auf den Grad der Circumpolarisation in einer 0,1 m. oder 0,2 m. langen Röhre untersucht. (Die Untersuchung wird in derselben Weise ausgeführt wie die Bestimmung des Harnzuckergehaltes im Harne, vergl. §. 201.). Hat

man die Drehung bestimmt, so giebt die am VENTZKE'schen Apparate für 0,1 m. Länge der Flüssigkeitsschicht abgelesene Drehung multiplicirt mit 1,44 den Gehalt der Milch an Milchzucker. Die Milch war nämlich auf $^3/_2$ Vol. durch die Bleilösung verdünnt worden, die beobachtete Drehung multiplicirt mit $^3/_2$ würde also die Drehung geben, welche in 0,1 m. Dicke der Schicht von der Milch selbst ausgeübt wäre, wenn sie durchsichtig wäre. Da nun ferner 9,61 grm. Milchzucker in 100 Ccm. Lösung ebenso starke Drehung bewirken als 10 grm. Harnzucker in 100 Ccm. Lösung, so ist die für die Milch gefundene Drehung noch mit $\frac{9,61}{10}$ zu multipliciren, um den Gehalt an Milchzucker in der Milch zu finden. Statt dieser doppelten Rechnung kann man die in obiger Weise gefundene Drehung gleich mit 1,44 multipliciren, um den Gehalt der Milch an Milchzucker zu erhalten.

Nach diesen Angaben und dem in den §§. 19. bis 21. gegebenen Explicationen würde es überflüssig sein, noch zu beschreiben, wie mit dem MITSCHERLICH'schen und WILD'schen Instrumente die Circumpolarisation der durch Bleizucker geklärten Milch zu bestimmen und hiernach der Milchzuckergehalt zu berechnen ist.

Wenn eine in der beschriebenen Weise mit Bleizuckerlösung versetzte, gekochte und filtrirte Milch z. B. ein Filtrat liefert, welches im VENTZKE'schen Instrumente + 6,2 Scalentheile, im MITSCHERLICH'schen + 3°,4 Drehung bei 0,2 m. Länge der Beobachtungsröhre giebt, so enthält die Milch nach der ersten Bestimmung $\frac{6,2}{2} . 1,44 = 4,46$ grm., nach der andern 3,4 . 1,535 = 4,54 grm. Milchzucker in 100 Ccm. Milch.

### Bestimmung des festen Rückstandes, der Albuminstoffe und der unlöslichen Salze, des Alkoholextractes und der Fette der Milch. Methode von Haidlen.

261. Reiner gebrannter Gyps wird mit viel Wasser angerührt, auf dem Filter gesammelt, bei 105° bis 110° (nicht höher) getrocknet und fein gerieben, 15 bis 20 Ccm. Milch werden darauf in eine (nebst Uhrglas als Deckel) gewogene kleine Porcellanschale abgemessen oder darin gewogen, dann mit einer genau abgewogenen Quantität des getrockneten Gypses (etwa 1 bis bis 3 grm.) gemengt, über einer kleinen Flamme zum Sieden erhitzt, auf dem Wasserbade oder im Luftbade bei 105° bis 110° oder besser mit der Luftpumpe über Schwefelsäure zur völligen Trockne gebracht und der Rückstand gewogen. Das Gewicht

des Rückstandes der Milch ergiebt sich dann durch Subtraction des Gypsgewichtes, das zugemengt war, vom erhaltenen Gewichte des trocknen Rückstandes.

Man zerreibt dann in einer Reibschale die trockne Masse, bringt sie in ein trocknes nebst Stopfen gewogenes Kölbchen, schüttet eine Quantität Aether auf das Pulver, verschliesst das Kölbchen, schüttelt um und lässt einige Zeit stehen, filtrirt dann durch ein gewogenes Filter, indem man das ungelöst gebliebene Pulver möglichst im Kolben zurücklässt. Man wiederholt das Ausziehen und Nachwaschen mit Portionen von Aether so lange, bis einige Tropfen des filtrirten Aethers auf einem Uhrglase verdunstet keinen merklichen Rückstand mehr lassen und wäscht dann auch das Filter, besonders dessen Rand noch mit Aether aus. Man trocknet darauf Kolben, Pulver und Filter im Luftbade oder mittelst der Luftpumpe und wägt (das Filter gut eingeschlossen, vergl. §. 7.), giesst starken Alkohol auf das Pulver im Kölbchen, erhitzt zum schwachen Kochen, filtrirt durch dasselbe Filter, durch welches das Aetherextract filtrirt war und wäscht mit neuen Portionen Alkohol Pulver und Filter, zuletzt das Filter allein mit der Spritzflasche, trocknet dann abermals Kölbchen, Filter und Rückstand in obiger Weise und wägt.

Das Aether- sowie das Alkoholextract verdunstet man dann gesondert auf dem Wasserbade, endlich im Luftbade bei 110° zur völligen Trockne, wägt den Rückstand. Endlich bringt man den Alkoholextractrückstand mit etwas Wasser in eine gewogene kleine Porcellanschale, dampft im Wasserbade zur Trockne ein, verascht die trockne Masse bei mässiger Hitze und wägt die Asche.

Der Verdampfungsrückstand der Milch mit dem beigemengten Gyps war gewogen vor und nach der Extraction mit Aether, ebenso endlich nach der Extraction mit Alkohol; es ist nun einleuchtend, dass die Differenzen der Gewichte dieser Rückstände die Gewichte derjenigen Stoffe darstellen, welche durch Alkohol und vorher durch Aether ausgezogen waren. Da man nun durch Verdunsten des Aether- und des Alkoholauszuges und Wägen des Rückstandes noch einmal diese Gewichte bestimmt, hat man hierdurch eine Controle für die Richtigkeit der indirecten Bestimmung. Das Aetherextract enthält nur die Fette der Milch, das Alkoholextract Salze und im Wesentlichen Milchzucker; verascht man den Alkoholauszugsrückstand, wägt die Asche und zieht ihr Gewicht vom Gewichte des Alkoholextractrückstandes ab, so erhält man als Rest einen ungefähren Ausdruck des Gewichtes von Milchzucker in der untersuchten Quantität Milch.

Hat man in einer anderen Portion Milch den Salzgehalt derselben

nach §. 161. ermittelt, so kann man durch Subtraction der durch Alkohol gelösten Salze von der Summe der Salze in einer bestimmten Milchportion das Gewicht der Salze ermitteln, welche neben Albumin, Caseïn und Gyps sich in den in Alkohol und Aether unlöslichen Stoffen befanden, und subtrahirt man dann diesen Rest sowie das Gewicht des Gypses von dem summarischen Gewichte von Caseïn, Albumin, Gyps, Salzen, so erhält man das Gewicht von Caseïn + Albumin.

Diese allerdings sehr umständliche Methode, die auch sehr vorsichtiges Arbeiten und anhaltendes Trocknen verlangt, liefert für die Bestimmung der Fette genaue Resultate; da aber Milchzucker in Alkohol sehr schwer löslich ist, sind grosse Mengen heissen Alkohols zur Extraction des Milchzuckers erforderlich und die Milchzuckerbestimmung ist auch deshalb nicht genau, weil der Alkohol auch andere Stoffe z. B. milchsaure Salze anzieht.

## Untersuchung des Secrets der Talgdrüsen der Haut, besonders des Smegma.

Die Secrete der Talgdrüsen, die sich in der Haut des Menschen und fast aller Wirbelthiere finden, sind im mikroskopischen Ansehen der Milch sehr ähnlich, enthalten stets Fette und Albuminate, soweit sie untersucht sind, aber keinen Zucker. Im Smegma praeputii wurden von Lutz*) in 1000 Gewichtstheilen 120 Gewichtstheile Caseïn neben 2 Theilen Albumin, 405 Theilen Fett und 87 Theilen einer dem Leim ähnlichen Substanz gefunden. Bestimmte Methoden zur Untersuchung lassen sich für diese noch so wenig bekannten Secrete nicht geben, im Ganzen würde man die zur Untersuchung der Milch angegebenen Methoden benutzen können, besonders zur Trennung des Caseïn und des Fettes von den übrigen Stoffen.

## Untersuchung des Sperma.

262. Die Untersuchung des menschlichen und thierischen Samens, welche ebenso wie die Blutanalyse zwischen Blutkörperchen und Plasma zwischen Spermatozoën und Flüssigkeit des Sperma unterscheiden müsste, ist noch nicht bis zu einer Trennung beider Bestandtheile dieses Secretes gekommen. Das Sperma ist reich an anorganischen Salzen, insbesondere reich an phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Magnesia und man findet daher im Sperma der Leichen sehr reichlich Krystalle von phosphorsaurer Magnesia-Ammoniak. Im Uebrigen enthält das Sperma einen Albuminstoff, Spermatin genannt, der in seinen Reactionen so sehr mit dem Caseïn übereinstimmt, dass eine bestimmte Trennung nicht zu machen ist. Die Spermatozoën enthalten offenbar reichlich Lecithin,

*) Journ. de pharm. et de chim. 3. Ser. T. 38. S. 176. 1860.

ihre Membranen werden von Reagentien schwer angegriffen, nur in Kalilauge lösen sie sich beim Erwärmen leicht.

Ueber die Ursache der Zähflüssigkeit, des Geruches und der leichten Zersetzlichkeit des Sperma lässt sich nichts Näheres angeben.

### Untersuchung des Eiters.

263. Obwohl der Eiter meist eine ziemlich breiige Consistenz hat, lässt er sich doch gewöhnlich durch Filtration, die freilich sehr langsam erfolgt, in ein klares gelbliches Serum und die auf dem Filter bleibenden Eiterkörperchen trennen. In dem Eiterserum findet sich neben viel Serumalbumin ein durch ein wenig Essigsäure und viel Wasser fällbarer Albuminstoff, der sich gegen sehr verdünnte Salzsäure und gegen Chlornatriumlösung wie Myosin oder fibrinbildende Substanz verhält.

In den Extractivstoffen des Eiters sind Leucin, Harnstoff, Zucker aufgefunden. Die Untersuchung des Eiterserum wird in jeder Hinsicht wie die einer serösen Flüssigkeit ausgeführt. Hinsichtlich der Untersuchung auf den häufig vorkommenden blauen Farbstoff des Eiters, die Chlorrodinsäure, das Glutin und Chondrin, welche hier und da im Eiter gefunden sind, ist in der dritten Abtheilung in den §§. 119. 133. 134. 160. bereits das Wichtigere angegeben.

Die Eiterkörperchen*) können wie die Blutkörperchen durch verdünnte Salzlösungen isolirt werden, aber nicht jede Salzlösung ist hierzu geeignet; Chlornatriumlösung verwandelt sie in eine zähschleimige Masse, während verdünnte Lösungen von schwefelsaurem Natron oder von salpetersaurem Baryt sie nicht zu verändern scheinen. Sie senken sich in den letzteren Lösungen gut und können damit gewaschen werden. Als Bestandtheile sind in ihnen nachgewiesen: Cholesterin, Lecithin, Cerebrin, Fette, globulinartige, in sehr verdünnter Salzsäure lösliche Albuminstoffe und ausserdem noch Stoffe, welche ausschliesslich die Kerne bilden.

Die Isolirung der Kerne gelingt durch Behandlung der Eiterzellen mit sehr verdünnter Salzsäure und nachheriges Schütteln der in Wasser suspendirten Reste mit Aether, oder besser durch wiederholtes Ausziehen der Eiterzellen mit Aether und mit heissem Alkohol, nachherige längere Digestion mit gut verdauendem Magensaft, Auswaschen des Restes mit Wasser. Von den ungelöst bleibenden Kernsubstanzen wird durch ver-

*) Diese Angaben über die Eiterkörperchen und deren Kerne stützen sich auf mündliche Mittheilungen von Dr. F. Miescher, dessen Untersuchungen nächstens publicirt werden.

dünnte Sodalösung oder sehr schwache Natronlauge ein den Eiweissstoffen sehr nahe stehender aber in Salzsäure oder Essigsäure kaum löslicher Körper gelöst, während ein wahrscheinlich den Hornsubstanzen verwandter Stoff zurückbleibt, doch bietet die Trennung dieser beiden Substanzen von einander noch grosse Schwierigkeit; auch ist es noch nicht gelungen, die phosphorhaltigen Substanzen durch wiederholtes Behandeln der Kerne mit Aether und heissem Alkohol völlig zu entfernen.

### Untersuchung der Flüssigkeiten des Hühnereies.

264. Den Inhalt des Hühnereies kann man mechanisch ziemlich vollkommen in Eiereiweiss und Dotter trennen. Das durchsichtige gelblich gefärbte gallertige Hühnereiweiss lässt sich, wenn man es durch ein Tuch gepresst hat, unverdünnt gut filtriren und das Filtrat wird durch Zusatz von Wasser nicht, durch Zusatz von viel Wasser und wenig Salzsäure oder Essigsäure stark getrübt; durch Schütteln mit Aether entsteht reichlicher weisser Niederschlag. In den §§. 139. und 141. sind bereits die Gründe entwickelt, welche das Eieralbumin als einen von den anderen Albuminstoffen verschiedenen Körper erscheinen lassen. Das Eiereiweiss hat eine deutlich alkalische Reaction, steht es an der Luft in dünnen Schichten oder filtrirt man es durch Papier, so bräunt es sich, indem wahrscheinlich die geringe Menge Zucker, die es enthält, zum Theil zersetzt wird; filtrirt man Eieralbumin in einer Kohlensäure- oder Leuchtgasatmosphäre, so bleibt es schwach gelblich gefärbt. Der Zuckergehalt lässt sich im Eiereiweiss wie in einer serösen Flüssigkeit untersuchen. Der Farbstoff, welcher dem Hühnereiweiss die gelbe Farbe verleiht, ist nach den Spectralerscheinungen Lutein, der Eiweissstoff, welcher durch Wasser und Säure gefällt wird, löst sich leicht in Chlornatriumlösung.

Leitet man einen Strom Kohlensäure durch Eiereiweiss, so bilden sich einzelne Fasern und Häutchen, die jedoch der Menge nach unbedeutend bleiben.

Die Dottermasse in einer Flasche mit Aether geschüttelt giebt an diesen ihren Gehalt an Fett und gelben Farbstoff ab, der farblose Rückstand mit einer Mischung von 1 Volumen concentrirter Kochsalzlösung und 2 Volumina Wasser behandelt und aufs Filter gebracht, lässt eine opalescirende Flüssigkeit filtriren, die in viel Wasser getropft einen weissen reichlichen Niederschlag giebt; dieser Niederschlag besteht aus Vitellin und etwa 25 pCt. ziemlich reinem Lecithin.

Das durch Aether aus dem Dotter ausziehbare gelbe Fett enthält

viel Cholesterin, Lecithin, Lutein und im Uebrigen die gewöhnlichen Fette Oleïn, Palmitin. Die sonst angegebenen Bestandtheile: Glycerinphosphorsäure, Cerebrinsäure, sind Zersetzungsproducte des Lecithin.

Die Reaction der Dotterflüssigkeit ist stets alkalisch wie die des Eiweiss, die Ausfällung der Eiweissstoffe gelingt daher erst nach Neutralisation mit Essigsäure oder Kohlensäure vollständig durch Wasser.

Von Stoffen, welche nicht in Aether aber in Alkohol löslich sind, ist im Dotter nur Zucker mit Sicherheit aufgefunden. Er wird wie in einer serösen Flüssigkeit nachgewiesen (vergl. §. 213.). Das behauptete Vorkommen von Cerebrin, Glycogen, Amylum im Hühnerei ist wohl sehr zweifelhaft.

Die Uterinmilch von Wiederkäuern ist noch wenig untersucht. GAMGEE*) fand darin 6 bis 10 pCt. gewöhnliches Albumin, 1 pCt. Fett, 0,4 bis 0,8 pCt. Asche. Diese Flüssigkeit wäre wie eine seröse Flüssigkeit zu untersuchen. Sie zersetzt sich leicht und verwandelt dann ihre alkalische Reaction in saure.

### Untersuchung des Darminhalts und der Fäces.

265. Das Gemenge von Speisen und Secreten des Darmcanals, welches als Speisebrei im Dünndarm eine dünnbreiige bis flüssige Consistenz besitzt und im Wesentlichen die unzersetzten Bestandtheile der Secrete, emulsionirtes Fett, Zucker, Peptone und unverdaute Albuminstoffe und andere Theile der Speisen enthält, soll im Verlaufe durch den Dünndarm noch ein Secret der kleinen Drüschen der Dünndarmschleimhaut erhalten, welches Darmsaft benannt, aber von Niemand in reinem Zustande gewonnen ist. Die Versuche, dieses Secret durch Abschnürung mittelst Streichen entleerter Darmschlingen zu erhalten, haben meist pathologische Flüssigkeiten, Transsudate, erzeugt, deren Untersuchung nur insofern etwas Besonderes ergeben hat, als es sich zeigte, dass sie zum Theil noch Eiweiss zu verändern oder zu verdauen im Stande waren; bis man das Statthaben der Secretion der Darmschleimhaut wirklich nachgewiesen hat, müssen alle derartigen Versuche ohne sichere Ergebnisse bleiben**). Die Reaction des Speisebreies zeigt die grösste Verschiedenheit, oft ist sie im Innern des Darmes sauer, an den Wandungen alkalisch, zuweilen sauer vom Magen bis zum After, meist im untern Theil des Dünndarms alkalisch, im obern sauer.

Im Dickdarm wird die Consistenz der Massen durch Resorption

---

*) Med. Centralbl. 1864. S. 150.

**) Ueber den Darmsaft und seine Wirkung vergl. W. LEUBE, Centralbl. f. d. med. Wiss. 1868. p. 289.

der wässrigen Lösungen aus denselben fester, die Reaction im normalen Zustande sauer, die Albuminstoffe, Zucker, emulsionirte Fette verschwinden aus dem Dickdarminhalte beim Hinabrücken, es verlassen in den Fäces die unverdaulichen sehnigen Reste des genossenen Fleisches und Knochenmehls bei Fleischfressern, die Cellulose und Harze der Nahrung bei Pflanzenfressern gemengt mit Schleim, abgestossenem Epithel, Gallenfarbstoffe, Cholesterin*), Reste der Gallensäuren, Kalkseifen, freien fetten Säuren, phosphorsauren und schwefelsauren Erden den Darmkanal.

Das Meconium enthält vielleicht mit etwas Beimengung von Vernix caseosa Gallenreste, Schleim und Epithel des Darmkanals. Gallenfarbstoff von grüner Farbe, Cholesterin und Spuren von Gallensäuren können durch Alkohol daraus extrahirt werden. Dampft man das Alkoholextract mit kohlensaurem Natron zur Trockne ein und zieht den Rückstand zunächst mit Aether, dann mit Alkohol aus, so erhält man beim Verdunsten des Aetherauszugs Cholesterin in strahligen, beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in blättrigen Krystallen. Der Alkoholauszug, durch Verdunsten von Alkohol befreit, giebt alle für die Gallensäure charakteristischen Reactionen (vergl. die §§. 78. und 79.).

Bei Milchnahrung gehen oft Reste unverdauter Milchklumpen (Caseïn und etwas Fett) in die Fäces über, nicht allein bei Kindern, sondern oft auch bei Erwachsenen. In Wasser werden diese Massen nur etwas weicher, in Wasser, welches im Liter 1 grm. Salzsäure enthält, lösen sie sich auf unter Hinterlassung des Fettes als Trübung; in Essigsäure lösen sie sich unter Quellung sehr langsam und die Flüssigkeit bleibt trübe, auch wenn das Fett vorher durch Aether entfernt war.

Die normale Färbung der Fäces von Säuglingen ist eine hellbraune durch Gallenfarbstoff bedingt, häufig geht diese Färbung schon bei geringen Digestionsstörungen in Grün über; die Ursache dieser Veränderung ist noch nicht ermittelt.

Ausser der häufigen Beimengung von Blut oder Eiter finden sich in Krankheiten oft folgende Stoffe als pathologische Beimengungen: Albumin, Harnstoff, Haematin, eine bedeutende Vermehrung erfahren häufig pathologisch die löslichen Salze, besonders Chlornatrium, Gallenfarbstoff, der unverändert in den Fäcalstoffen der erwachsenen Menschen nicht vorhanden zu sein scheint, aber bei allen Diarrhöen sich reichlich in den Dejectionen findet, wenn sie nicht excessiv werden oder

*) Die Angabe von A. Flint, die Fäces enthalten ein modificirtes Cholesterin, das er Stercorin nennt, beruht auf einem Irrthum, vergl. A. Flint recherches experim. sur une nouvelle fonction du foie etc. Paris 1866.

die Gallenausscheidung stockt wie in der Cholera, endlich Gallensäuren, die auch nur bei Diarrhöen reichlich in die Fäces gelangen. Alloxan glaubt LIEBIG einmal in den Excrementen pathologisch gefunden zu haben. Haematin ist ein häufiger Bestandtheil der Fäces, stammt bei gesundem Darme aus der Nahrung (Blut des Fleisches), tritt aber auch stets in den Fäces auf, wenn eine Blutung in irgend einer Stelle des Darmes mit Ausnahme des untern Theils vom Dickdarm statt fand und die Funktionen des Darmes nicht völlig gestört sind, wie bei der Cholera, wo die Blutkörperchen in den Dejectionen unverändert erscheinen.

266. Die Untersuchung normaler Fäces gelingt am Besten durch Zerreiben derselben mit viel Alkohol, Filtriren, Extrahiren des Rückstandes mit Aether, Zusatz von Salzsäure zum Rückstand und nochmaliges Extrahiren mit Aether. Das Alkoholextract enthält Gallenfarbstoff, fette Säure frei oder an Ammoniak oder fixes Alkali gebunden, Gallensäuren, etwas Cholesterin, Fett und Salze. Das erste Aetherextract nimmt die letzten Reste der Fette fort, das Aetherextract nach Salzsäurezusatz nimmt die fetten Säuren, nämlich Palmitinsäure und Stearinsäure, die an Kalk gebunden waren, auf. Die Trennung dieser einzelnen Stoffe von einander ist in der dritten Abtheilung bei der Beschreibung der Methoden des Nachweises und der Darstellung dieser Körper bereits angegeben.

Eine quantitative Bestimmung der Fette in den thonigen grauen Excrementen Icterischer wird am Besten wohl in der Weise vorgenommen, dass die abgewogene Portion der Fäces zunächst mit einer Mischung von Alkohol und Aether, dann mit Aether und Salzsäure ausgezogen und mit Aether nachgewaschen wird.

Die Auszüge werden mit kohlensaurem Natron zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Wasser und Aether in eine Flasche gebracht und geschüttelt, nach hinreichendem Stehen die ätherische Lösung abgehoben, durch eine neue Portion Aether ersetzt, diese nach Schütteln und Stehen wieder abgehoben u. s. w., solange der Aether noch etwas aufnimmt. Die vereinigten Aetherlösungen werden im gewogenen Becherglase zur Trockne verdunstet und der Rückstand bei 110° getrocknet gewogen. Will man die durch Natron gebundenen fetten Säuren gleichfalls bestimmen, so fügt man Salzsäure im Ueberschuss zu, extrahirt wieder in der angegebenen Weise mit Aether, verdunstet die Aetherauszüge, trocknet und wägt.

Da im ersten Aetherauszuge auch Cholesterin enthalten sein kann, muss durch Circumpolarisation oder auf andere Weise auf dasselbe ge-

prüft werden (vergl. die Paragraphen betreffend die Trennung des Cholesterin von Fetten und fetten Säuren).

Albumin findet sich in den Fäces nur bei Diarrhöen. Zur Untersuchung darauf wird der Stuhlgang durch ein Faltenfilter filtrirt und das Filtrat durch Kochen, Zusatz von Salpetersäure etc. (vergl. §. 136.) geprüft.

Auf Harnstoff, der besonders in Cholerastuhlgängen reichlich enthalten ist, untersucht man die Fäces, wie es für harnstoffarme Flüssigkeiten in §. 97. beschrieben ist, am Besten, nachdem man die mit Essigsäure schwach angesäuerte Flüssigkeit auf ein kleines Volumen verdunstet hat.

Zur Untersuchung auf Haematin zieht man die Fäces mit kaltem Alkohol aus und kocht den Rückstand mit Alkohol unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure, der filtrirte saure alkoholische Auszug wird auf ein kleines Volumen auf dem Wasserbade verdunstet, im Spectrum untersucht (vergl. §. 123.), dann mit Sodalösung übersättigt, entstehende Niederschläge abfiltrirt, die Lösung zur Trockne verdunstet, mit verdünnter Salpetersäure der Rückstand gewaschen. Da jetzt ziemlich reines Haematin zurückbleiben muss, so wird sowohl die Spectraluntersuchung der alkalischen Lösung des Rückstandes als auch der Eisengehalt (Zurücklassung von Eisenoxyd beim Veraschen) keinen Zweifel über die Anwesenheit des Haematin lassen.

Farbstoffe, welche aus den Speisen in die Fäces übergehen, können diesen Nachweis des Haematins nicht erheblich erschweren. Die fast schwarzen Fäces, welche Hunde bei Fleischkost zu liefern pflegen, enthalten stets reichlich Haematin.

Ueber das Excretin und die Excretolinsäure Marcets ist in §. 160. bereits genügend gehandelt. Sowohl bei Menschen als auch bei Pflanzenfressern finden sich häufig Incrustationen von Speiseresten mit anorganischen Salzen, Concretionen von Haaren, harzigen Massen und Fasern der genossenen Stengel und Blätter und kleinere oder grössere Darmsteine, bei Pferden bis über 10 Pfund von Gewicht. Diese Darmsteine und Incrustationen bestehen fast ausschliesslich aus phosphorsaurer Magnesia $P_2O_8Mg_3$ oder phosphorsaurer Magnesia-Ammoniak $PO_4MgNH_4 + 6H_2O$; an menschlichen Darmsteinen sieht man zuweilen*) grosse wohl ausgebildete Krystalle des letztern Salzes. Die aus phosphorsaurer Magnesia gebildeten Darmsteine von Pferden enthalten

*) Ein schöner Fall von Virchow beschrieben und abgebildet in Virchow's Arch. Bd. 20. S. 403. 1860.

nur Spuren von Kalkphosphat. Man untersucht die Darmsteine und Incrustationen wie die Harnsteine (vergl. §§. 207 bis 209.); natürlich ist die Prüfung auf Harnsäure, Cystin, Xanthin u. s. w. überflüssig.

Abscheidungen von blauen Vivianitkörnchen im Darminhalte von Leichen ist zuweilen beobachtet.

Die Concremente, welche unter dem Namen ächter Bezoare sehr selten aus Persien nach Europa gekommen sind und von denen angegeben wird, dass sie Darmsteine der Antilope Dories und Capra aegagrus seien, bestehen ganz aus Lithofellinsäure neben Spuren von grünem Farbstoff, wohl Gallenfarbstoff, und etwas Schleim. Sie sind olivenfarbig, concentrisch geschichtet, wachsglänzend auf dem Bruch, in heissem Alkohol leicht löslich; ihre Untersuchung siehe bei Lithofellinsäure §. 79.

---

# VI. Untersuchung der Organe und Gewebe.

## Knochen, Zahnsubstanzen und Verkalkungen.

### Nachweis und Bestimmung der organischen Bestandtheile.

267. Da Knochen und Zahnsubstanzen, sowie die Verkalkungen, die sich in verschiedenen Organen pathologisch bilden können, stets Phosphorsäure, Kohlensäure, Kalk und Magnesia, mit Ausnahme des Schmelzes auch stets leimgebendes Gewebe enthalten, wäre es überflüssig, mit Rücksicht auf diese Stoffe eine qualitative Untersuchung dieser Körper anzustellen. Zweifelt man jedoch, ob man es mit einer Verkalkung oder Verknöcherung zu thun hat, ist insbesondere das mikroskopische Kennzeichen der Knochen, die Knochenkörperchen, nicht deutlich nachzuweisen, so würde wenigstens die Untersuchung auf leimgebendes Gewebe nicht überflüssig sein.

Zur Untersuchung auf leimgebendes Gewebe in Knochen oder verkalkten Stücken von Organen reinigt man dieselben zunächst möglichst sorgfältig von den umgebenden Gewebstheilen, zerstösst ein Stück zu grobem Pulver, zieht dasselbe mit Alkohol und Aether aus, um Fette zu entfernen, und giesst dann verdünnte Salzsäure auf. Man erkennt nach einiger Zeit am Ansehen der Masse leicht, ob die Kalksalze völlig ausgezogen sind, und wäscht dann mit vielen Portionen Wasser den Rückstand so lange aus, bis das Waschwasser keine saure Reaction mehr zeigt. Die auf diese Weise von Kalksalzen völlig be-

freite Substanz wird dann mit Wasser in einen Kolben einige Zeit im Kochen erhalten oder noch besser damit in ein Glasrohr eingeschmolzen und etwa 24 Stunden im Wasserbade bei 100° digerirt. Man filtrirt dann kochendheiss die Lösung durch ein Faltenfilter, wäscht mit kochendem Wasser aus, concentrirt das Filtrat im Wasserbade und lässt einige Stunden kalt stehen. Enthielt die verkalkte Masse u. dergl. leimgebendes Gewebe, so wird das concentrirte Filtrat nach dem Erkalten zur steifen Gallert gestehen und die Gallert, in heissem Wasser gelöst, die in §. 134. beschriebenen Reactionen des Glutins geben. Beimengung von Chondrin wird nach §. 119. leicht zu erkennen sein.

Zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes an leimgebendem Gewebe in Knochen u. s. w. verfährt man mit der gereinigten, insbesondere von Periost sorgfältig getrennten, zerstossenen und bei 100° getrocknet gewogenen Massen in gleicher Weise, verdunstet dann das Leim enthaltende Filtrat zur Trockne, trocknet im Luftbade bei 100° und wägt.

Die Bestimmung des Fettgehaltes besteht in einer einfachen Extraction einer getrocknet gewogenen Portion des Knochenpulvers mit Aether, Filtration, Auswaschen mit Aether, Verdunsten des Aetherauszugs, Trocknen des Fettrückstandes und Wägen desselben.

### Die anorganischen Bestandtheile der Knochen, Zähne und Verkalkungen.

268. Ausser Phosphorsäure, Kohlensäure, Kalk und Magnesia finden sich in Knochen und Zähnen noch Spuren von Eisenoxyd, Fluor, Chlor, und die beiden letzten Stoffe erfordern eine kleine Abweichung von dem Gange der Analyse der Aschen, die sich im Uebrigen auf die Knochen ohne Weiteres anwenden lässt.

Knochenstücke oder Zahnsubstanz, welche auf ihre anorganischen Bestandtheile untersucht werden sollen, sind nach möglichster Reinigung zum Pulver zerstossen zunächst durch Waschen mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether von löslichen Salzen und Fetten möglichst zu befreien.

1) Man behandelt dann einen Theil der Substanz mit verdünnter reiner Salpetersäure und erkennt am Aussehen des Knochenpulvers, ob völlige Lösung der Kalksalze stattgefunden hat, dann filtrirt man ab, wäscht den Rückstand mit Wasser aus und fällt im Filtrate das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd. Die Quantität Chlor, die sich findet, kann nur unbedeutend sein, will man es quantitativ bestimmen, so erhitzt man die Flüssigkeit kurze Zeit auf dem Wasserbade, bis der Nieder-

schlag sich gut abgesetzt hat, filtrirt durch ein kleines Filter, sammelt darauf den Niederschlag, wäscht mit Wasser aus, trocknet, glüht u. s. w. wie es im §. 168. angegeben ist.

2) Ueber den Nachweis des Fluor ist im §. 52. das Nöthige angegeben. Die organischen Substanzen sind aus den Knochen durch Veraschen zu entfernen, ehe mit Schwefelsäure im Platintiegel versetzt und auf Fluor geprüft wird. Eine Methode zur approximativen Bestimmung des Fluorgehaltes ist im §. 270. beschrieben.

3) Zur Ermittelung des Kohlensäuregehaltes der Knochen wird eine bei 110° getrocknete und gewogene Portion des Knochenpulvers und dergl. in der Weise behandelt, wie es in §. 176. für Aschen beschrieben ist. Es ist zweckmässig, etwa 5 grm. oder noch mehr zu dieser Bestimmung zu verwenden. Man hat dabei nicht zu befürchten, dass die organische Substanz mit der verdünnten Salzsäure Kohlensäure entwickelt, während dagegen die Bestimmung der Kohlensäure in Knochen u. dergl. nach dem Veraschen derselben ein zu niedriges Resultat ergeben kann, wenn man den beim Glühen sich kaustisch brennenden Kalk nicht wieder in kohlensaures Salz durch Befeuchten mit kohlensaurem Ammoniak und nochmaliges Erhitzen zum schwachen Glühen umwandelt.

4) Zur Bestimmung des Gehaltes der Knochen an Phosphorsäure, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd verascht man am Besten eine gewogene Portion etwa 3 bis 6 grm. des gereinigten und getrockneten Knochenpulvers im Porcellantiegel, restituirt nach dem Erkalten die fortgegangene Kohlensäure durch Befeuchten mit kohlensaurem Ammoniak, trocknet und erhitzt wieder bis zum gelinden Glühen, lässt erkalten und wägt die ganze Asche, löst sie dann im Becherglase in verdünnter Salzsäure und filtrirt, wenn noch Kohle sich zeigen sollte, dieselbe durch ein gewogenes aschefreies Filter ab und wäscht mit Wasser gut aus. Die Kohle wird mit dem Filter getrocknet, gewogen und in der Berechnung von dem Gewichte der Knochenasche abgezogen. Die klare salzsaure Lösung macht man dann mit Aetzammoniak zunächst alkalisch und fügt dann wieder Essigsäure hinzu, so lange sich noch etwas vom Niederschlage löst. Der ungelöst bleibende Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd wird auf einem kleinen Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht, gewogen und als phosphorsaures Eisenoxyd berechnet. In der abfiltrirten Lösung wird dann durch oxalsaures Ammoniak der Kalk völlig ausgefällt, Flüssigkeit und Niederschlag auf dem Wasserbade einige Zeit digerirt, dann abfiltrirt, der Niederschlag auf dem Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet, geglüht u. s. w., wie es in §. 16 beschrieben ist. Das gesammelte Filtrat und Waschwasser wird das

zunächst auf ein kleines Volumen auf dem Wasserbade oder über kleiner Flamme abgedampft, mit Aetzammoniak sehr stark übersättigt, 24 Stunden kalt stehen gelassen, dann filtrirt, der Niederschlag auf dem Filter gesammelt, mit verdünntem Aetzammoniak gewaschen, getrocknet und in einer Platindrahtspirale oder im kleinen Porcellantiegel geglüht, gewogen (vergl. §. 167.).

Die von der phosphorsauren Magnesia-Ammoniak abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch die Phosphorsäure, welche mit dem Kalk im Knochen verbunden war. Man fällt dieselbe nöthigenfalls nach nochmaligem Einengen der Flüssigkeit durch ammoniakalische Magnesialösung (schwefelsaure Magnesia, Chlorammonium, überschüssiges Aetzammoniak) lässt kalt 24 Stunden stehen, filtrirt und behandelt den Niederschlag wie den vorigen.

Man erhält sonach aus derselben Portion getrockneten Knochenpulvers die Gewichte 1) der ganzen anorganischen Bestandtheile, 2) des phosphorsauren Eisenoxyds, 3) das Gewicht des Kalkes als kohlensauren Kalk, 4) der pyrophosphorsauren Magnesia, 5) der Phosphorsäure des Kalkes als zweite Portion pyrophosphorsaurer Magnesia. Nach der Tabelle II. im Anhang berechnet man aus diesen Werthen die Magnesia aus der vierten Wägung, die Phosphorsäure aus der vierten und fünften, den Kalk aus der dritten Wägung und erhält so den Gehalt der Knochen an phosphorsaurem Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Phosphorsäure.

269. Man berechnet nun gewöhnlich die anorganischen Salze der Knochen, Zähne u. s. w. in der Weise, dass, wenn alle Säuren und Basen für 100 Gewichtstheile Knochen berechnet sind, man zunächst annimmt, dass die Magnesia an Phosphorsäure entsprechend der Formel $P_2O_8Mg_3$ gebunden sei, so dass 1 Gewichtstheil Magnesia 2,1833 Gewichtstheilen phosphorsaurer Magnesia entspricht; die hier erforderliche Phosphorsäure wird von der in 100 Theilen Knochen gefundenen subtrahirt und der Rest als $P_2O_8Ca_3$ berechnet, so dass 1 Gewichtstheil $P_2O_5$ 2,1831 Gewichtstheile $P_2O_8Ca_3$ entspricht. Zieht man den für die Berechnung nöthigen Kalk von dem in 100 Theilen Knochen gefundenen Kalkgewichte ab, so erhält man das Gewicht Kalk als Rest, welches an Chlor, Fluor und Kohlensäure gebunden war. Hat man nun den Gehalt des Knochen an Kohlensäure durch einen gesonderten Versuch bestimmt, so berechnet man die in 100 Gewichtstheilen Knochen gefundene Kohlensäure als kohlensauren Kalk $CO_3Ca$ und ebenso den gefundenen Chlorgehalt als Chlorcalcium. 1 Gewichtstheil $CO_2$ entspricht 2,2727 Gewichtstheilen $CO_3Ca$ und 1 Gewichtstheil Chlor entspricht 1,5634 Gewichtstheilen $Cl_2Ca$; der dann übrig bleibende Rest von Kalk

wird als Fluorcalcium in Rechnung gestellt; 1 Gewichtstheil CaO entspricht 1,39286 Gewichtstheilen $Fl_2Ca$.

Wenn es an der erforderlichen Substanz mangelt, um die Bestimmung der Kohlensäure, des Chlors und der übrigen anorganischen Bestandtheile in gesonderten Portionen auszuführen, so wie es beschrieben ist, so verfährt man am zweckmässigsten in der Weise, dass man die Fluorcalciumberechnung ganz aufgiebt, auch die Kohlensäure aus dem Verluste berechnet, die gewogene Knochenpulverportion verascht, die Asche in Salpetersäure löst, durch salpetersaures Silberoxyd das Chlor fällt, das Chlorsilber in der oben angegebenen Weise behandelt, im Filtrate durch Salzsäure das Silber ausfällt, filtrirt und in der so erhaltenen Flüssigkeit Phosphorsäure, Kalk u. s. w. bestimmt.

Man kann auch in der Asche der Knochen im Fresenius-Will'schen Apparate erst mit Salpetersäure die Kohlensäure austreiben und durch den Gewichtsverlust des Apparates bestimmen*) und in der salpetersauren Lösung dann noch Chlor und die andern Aschenbestandtheile bestimmen.

Da der Chlorgehalt in den Zähnen und besonders in den Knochen ein sehr geringer ist, so wird man bei Knochenuntersuchungen diese Probe meist ganz unterlassen können.

Das Chlorcalcium ist an sich in Wasser leicht löslich, in dem Zahnschmelz zeigt sich jedoch ein geringer Gehalt an Chlorcalcium in gleicher Weise mit phosphorsaurem Kalke wie im Apatite und vielen anderen Mineralien verbunden.

Die im Wasser löslichen Substanzen der Knochen und Zähne haben so wenig charakteristisches, dass es überflüssig wäre, für ihre Untersuchung Methoden anzugeben. In osteomalacischen Knochen hat C. Schmidt Milchsäure gefunden und durch diese bedingte saure Reaction der Knochenflüssigkeit. Zur Prüfung auf Milchsäure würde man die Knochen zerstossen, mit Wasser extrahiren und dann nach §. 75. auf Milchsäure untersuchen müssen.

Knochen, welche längere Zeit in der Erde gelegen, sind oft von Vivianit blau gefärbt; der Nachweis des Eisenoxyduls (vergl. §. 44.) ergiebt hierfür die Erkennung.

## Annähernde Bestimmung des Fluorgehaltes in Knochen und Zahnsubstanzen.

270. Da es noch an einer genauen directen Bestimmungsmethode des Fluor in Mineralien und in thierischen Substanzen fehlt, ist die folgende indirecte von Zaleski untersuchte Methode, eine Modifikation des v. Kobell'schen Verfahrens**), wohl die einzige empfehlenswerthe. Dieselbe beruht darauf, dass gutes schwer schmelzbares Kaliglas von Schwefelsäure allein nicht angegriffen, von Fluorwasserstoff und Schwefelsäure dagegen gelöst wird, so dass eine Portion Glas in soweit bei der Behandlung mit diesen Säuren in Lösung übergeht, als das darauf einwirkende Fluorwasserstoff Kieselerde zur Bildung von Fluorsiliciumgas bedarf.

Zur Ausführung dieser Bestimmung ist zunächst der Kieselsäuregehalt des zu benutzenden Glases zu ermitteln. Eine Portion Glas von böhmischen Ver-

*) Siehe Fresenius Anleitung zur quantitativen Analyse 5. Auflage S. 364. 66.

**) Journ. f. pract. Chem. Bd. 92. S. 385.

brennungsröhren wird grob zerstossen, erst mit Schwefelsäure dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ein kleiner Theil der Stücke wird im Achatmörser fein pulverisirt und in ihm der Kieselsäuregehalt bestimmt. Man mischt zu diesem Zwecke 0,5 bis 1 grm. des feingepulverten, gut getrockneten und gewogenen Glases mit dem mindestens 4fachen Gewichte trocknen kohlensauren Natronkali, bringt die Mischung in einen Platintiegel, legt den Deckel auf, erhitzt zum Schmelzen der Masse und erhält sie solange im Flusse, bis die Flüssigkeit keine Kohlensäureentwickelung mehr zeigt. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in heissem Wasser, übersättigt die Lösung in einem bedecktgehaltenen Becherglase mit Salzsäure, verdunstet am Besten in einer Platinschale zur Trockne auf dem Wasserbade und erhitzt dann vorsichtig auf dem Sandbade stärker, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen. Den Rückstand behandelt man darauf mit heisser verdünnter Salzsäure, sammelt die unlöslich gewordene Kieselsäure auf einem kleinen Filter, wäscht sorgfältig aus, trocknet dann Filter und Kieselsäure, glüht und wägt.

Ist auf diese Weise der Gehalt des Glases an Kieselsäure bestimmt, so führt man mit demselben die Bestimmung des Fluor durch folgendes Verfahren aus.

Einen grossen hochwandigen Platintiegel füllt man mit den gereinigten zerstossenen Glasstücken fast vollständig an, erhitzt nochmals zum Trocknen und wägt nach dem Erkalten. Dann schüttet man die Glasstücke auf eine Glasplatte aus, bringt in den Tiegel etwa 3 bis 4 grm. des gewogenen veraschten Knochenpulvers, dessen Fluorgehalt ermittelt werden soll, schüttet die gewogenen Glasstücke auf dies Pulver und giesst darauf zunächst nur soviel reine concentrirte Schwefelsäure, dass das Knochenpulver damit bedeckt ist. Nach einiger Zeit giesst man dann noch soviel concentrirte Schwefelsäure dazu, dass der Tiegel bis etwa 1 Linie unter dem Rande damit gefüllt ist. Den auf diese Weise gefüllten Tiegel stellt man nun auf ein grosses rundes Sandbad, stülpt darüber eine tubulirte Glasglocke, deren Rand auf dem Sande im Sandbade aufsteht. Ein Glasröhrchen wird mittelst eines durchbohrten Korkes in den Tubulus der Glocke befestigt und mit einem Aspirator kann Luft, die in einem Chlorcalciumrohre getrocknet wird, durch dieses Glasröhrchen in die Glocke eingeblasen werden. Ist die Glocke auf diese Weise mit trockner Luft gefüllt, so erhitzt man das Sandbad bis gegen 100° und lässt dann nach Einleiten trockner Luft während des Erkaltens den ganzen Apparat 5 bis 7 Tage stehen, leitet dann abermals trockne Luft ein, erhitzt das Sandbad bis zum lebhaften Verdampfen der Schwefelsäure und lässt im trocknen Luftstrome erkalten. Man giesst nun den Inhalt des Tiegels in eine Schale mit Wasser aus, spült die Glasstücke sorgfältig mit Wasser ab, trocknet und erhitzt sie im Platintiegel und wägt nach dem Erkalten. Die Glasstücke zeigen, wenn die Knochenasche Fluor enthielt, eine matte Oberfläche und geringeres Gewicht als bei der ersten Wägung.

Ein Beispiel möge nun die Berechnung des Fluorgehaltes erläutern. In dem Glase der böhmischen Verbrennungsröhren war 78,82 pCt. Kieselsäure gefunden. 30 Gewichtstheile $SiO_2$ enthalten ebensoviel Silicium als 52 Gewichtstheile $SiFl_4$, in diesem Gewicht $SiFl_4$ sind aber 38 Gewichtstheile Fluor enthalten, 30 Gewichtstheile $SiO_2$ entsprechen also 38 Theilen Fluor zur Kieselfluorgasbildung. Hieraus ergiebt sich, dass 78,82 Gewichtstheile $SiO_2$ 99,84 Gewichtstheilen Fl entsprechen, oder dass der Verlust von 100 Theilen Glas 99,84 Theilen Fluor entspricht.

Es wurden nun in einem Versuche 2,5652 grm. Knochenasche in der beschriebenen

Weise mit Schwefelsäure und Glasstücken behandelt. Die Glasstücke hatten bei dieser Behandlung einen Gewichtsverlust von 0,0048 grm. erlitten, sonach enthielt die Knochenasche 0,0048 grm. Fluor, und da diese Asche aus 4,056 grm. gereinigten Knochen gewonnen war, so enthielten die Knochen selbst in 100 grm. 0,1183 grm. Fluor oder 0,243 Fluorcalcium.

Diese Methode liefert jedoch stets zu niedrige Werthe.

## Untersuchung der Muskeln.

### Zusammensetzung und Allgemeines.

271. Die Untersuchung der Muskeln bietet grössere Schwierigkeiten als die aller bis jetzt abgehandelten Flüssigkeiten und Gewebe wegen der grossen Veränderlichkeit der in denselben enthaltenen Albuminstoffe. So lange ein Muskel erregungsfähig, also lebend ist, enthalten seine leicht beweglichen Fasern oder Schläuche eine concentrirte Lösung eines oder mehrerer Albuminstoffe, die wie das Blutplasma leicht gerinnt und mit der Gerinnung andere chemische und physikalische Eigenschaften annimmt. So lange der Muskel erregbar und sein Plasma flüssig ist, besitzt letzteres eine deutlich alkalische Reaction, die Flüssigkeit des todtenstarren Muskels, dessen Plasma geronnen ist, reagirt dagegen sauer. Die Bildung der Säure ist aber ein chemischer Act, der nicht als direct von der Gerinnung des Muskelplasma abhängig anzusehen ist, da es gelungen ist, bei der Gerinnung des Plasma durch Einwirkung von Wasser ein verdünntes Serum zu erhalten, welches noch alkalisch reagirte und erst später sauer wurde.

Von den einzelnen Bestandtheilen des Muskelplasmas, so lange dies flüssig ist, weiss man nichts, als dass eine Säure darin enthalten ist, deren Entstehung mit der Thätigkeit der Muskeln im nächsten Zusammenhange steht; der längere Zeit tetanisirte Muskel erhält saure Reaction.

Kuehne*) ist es gelungen, aus Froschmuskeln, die er bei —7° bis —10° binnen 2 Stunden hatte gefrieren lassen, durch Zerschneiden des Muskeleises in feine Scheibchen und Zerreiben in einer abgekühlten Reibschale eine Masse zu erhalten, die beim Aufthauen im Zimmer durch losegewebte Leinwand als getrübte Flüssigkeit filtrirte, alkalisch reagirte, bei gewöhnlicher Zimmerwärme bald gerann und nun die Eigenschaften des Myosingerinnsels zeigte.

In den todtenstarren Muskeln finden sich neben dem Myosin noch drei Albuminstoffe nach Kuehne's Untersuchungen, 1) Alkalialbuminat,

*) Kuehne Untersuchungen über das Protoplasma und die Contractilität 1864.

2) ein bei 45° gerinnender und 3) ein bei 75° gerinnender Albuminstoff; in derselben Flüssigkeit sind noch Kreatin, Sarkin, Xanthin, Milchsäure und Fett in allen Muskeln, Taurin, eine oder zwei Zuckerarten, und Spuren von Harnsäure in den Muskeln mehrerer vielleicht aller Thiere, Inosit im Herzmuskel auch in andern Muskeln beim Hunde und in den willkürlichen Muskeln von Säufern, Inosinsäure, Protsäure bei einzelnen Thieren (vergl. §. 151. und §. 160.) gefunden. Ob die Muskeln der Wirbelthiere auch etwas Kreatinin enthalten, ist nach den Arbeiten NEUBAUER's sehr zweifelhaft. Ein dextrinähnlicher Körper ist selten in den Muskeln gefunden. Ausser diesen organischen Bestandtheilen enthält der Muskelsaft stets noch schwefelsaures Alkali, Chlornatrium, phosphorsaures Alkali und phosphorsaure Erden. In Krankheiten können die Muskeln Harnstoff, Harnsäure, beide bei Unterdrückung der Harnausscheidung, enthalten, Harnsäure ist bei Vögeln und Schlangen unter diesen Verhältnissen beobachtet. Der im normalen Zustande offenbar sehr geringe Fettgehalt der Muskeln kann sich pathologisch bedeutend steigern (fettige Entartung).

Normale Farbstoffe existiren wenigstens nicht in allen Muskeln von warmblütigen Thieren, dieselben verdanken ihre rothe Farbe dem reichen Gehalte an Blut und werden meist beim Auswaschen mit Wasser farblos; dagegen beobachtete KUEHNE*), dass besonders aus den Rückenmuskeln der von ihm untersuchten Thiere durch Injection verdünnter Kochsalzlösung trotz völliger Entfernung der Blutkörperchen der Blutfarbstoff nicht ganz entfernt werden konnte; er nimmt hiernach an, dass die Substanz dieser Muskeln Haemoglobin enthalte. Der Farbstoff, den Muskeln verschiedener Fische (Stör, Lachs) enthalten, Acide salmonique von FREMY und VALENCIENNES genannt, ist noch zu wenig untersucht.

Die Primitivbündel der Muskeln sind umschlossen von Sarcolem, welches in seinen Reactionen mit den elastischen Fasern übereinstimmt. Die einzelnen Bündel oder Schläuche sind verklebt durch Bindegewebe, das beim Kochen Leim giebt; im Bindegewebe verzweigen sich Nerven und Gefässe. Obwohl alle drei, die Nerven, die Gefässe und Bindegewebe nicht dem Muskelgewebe als solchem zugehören, sind sie doch nicht zu trennen, da der Zusammenhang besonders mit den Sehnen ein ausserordentlich fester ist.

Die Untersuchung todtenstarrer Muskeln hat zunächst zu trennen die in Wasser löslichen und die unlöslichen Stoffe und will man die löslichen Albuminstoffe des Muskels untersuchen, so sind vor Allem zu-

*) VIRCHOW Arch. Bd. 33. S. 79.

nächst die Blutgefässe durch eine Lösung von Kochsalz in Wasser, die 1 pCt. Chlornatrium enthält, durch Ausspritzen zu reinigen, nimmt man dagegen auf diese Stoffe keine Rücksicht, so ist diese Vorbereitung überflüssig.

Man präparirt dann die Muskeln möglichst frei von Fascien, Sehnen, Fett, Nerven und Gefässen, zerkleinert sie dann mit Hülfe der Fleischzerkleinerungsmaschine möglichst fein und macerirt die Masse in dem 5 bis 6fachen Gewichte Wasser, filtrirt nach einigen Stunden durch ein leinenes Tuch, presst aus, bringt die Masse dann wieder in eine gleiche Quantität Wasser, colirt nach einigen Stunden, vereinigt die Filtrate und benutzt diese zur Untersuchung der löslichen Stoffe der Muskeln. Die rückständige Masse wäscht man noch, wenn man sie untersuchen will, 2 oder 3 mal in der angegebenen Weise mit Wasser, bis sie grauweiss erscheint und (im Falle dass die Muskeln nicht mit Salzlösung ausgewaschen waren) das Waschwasser sich nicht mehr bemerkbar färbt.

## Untersuchung des Wasserextractes der Muskeln.

### Die Albuminstoffe.

272. Die Albuminstoffe, welche im Safte starrer Muskeln gelöst enthalten sind, werden nach Kuehne's Verfahren*) nachgewiesen, indem die noch nicht lange erstarrten und daher noch wenig sauren Muskeln (die jedoch um Beimengung von Blut zu vermeiden noch während ihres Lebens mit einprocentiger Kochsalzlösung ausgespritzt sein müssen) mit wenig Wasser schnell ausgezogen und mit dem Wasserauszuge folgende Versuche angestellt werden:

1) Eine Portion des Extractes bei 20°—30° einige Zeit stehen gelassen, scheidet einen flockigen Niederschlag ab unter Zunahme der sauren Reaction.

2) Beim Erhitzen des frischen Auszuges tritt Gerinnung bereits unter 40° ein, wenn die Lösung schwach sauer ist.

3) Durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Essigsäure oder Milchsäure oder Salzsäure scheidet sich ein flockiger Niederschlag ab, der bei derselben Quantität Säure ausbleibt, wenn man etwas phosphorsaures Natron zugesetzt hat, ohne dass dadurch die saure Reaction der Flüssigkeit aufgehoben wäre.

---

*) A. a. O. S. 12.

Diese Reactionen lassen auf den Gehalt der unter diesen Verhältnissen erhaltenen Flüssigkeit an Alkalialbuminat schliessen. Ist die Reaction des todtenstarren Muskels stark sauer geworden, so treten diese Reactionen mit der erhaltenen Flüssigkeit nicht ein (man könnte zu dem Zwecke besser den frischen Muskel mit sehr verdünnter Lösung von phosphorsaurem Natron ausziehen.)

4) Hat man durch Ansäuern oder Stehenlassen der Flüssigkeit das Alkalialbuminat abgeschieden, so zeigt die abfiltrirte Flüssigkeit, gleichgültig, ob man ihre Reaction schwach alkalisch oder neutral oder schwach sauer macht, constant Gerinnung bei 45° und

5) wenn man diesen Niederschlag abfiltrirt und weiter erhitzt, so erhält man wieder Gerinnung bei etwa 75°.

Es ergiebt sich aus den Gerinnungen 4. und 5., dass in der Muskelflüssigkeit noch ein Albuminstoff enthalten ist, der constant bei 45° und ein anderer, der bei etwa 75° gerinnt.

## Die Extractivstoffe der Muskeln.

273. Um im Fleischextracte, wie er nach §. 271. erhalten wird, die Extractivstoffe von Eiweisstoffen und phosphorsauren Salzen zu befreien und von einander zu trennen, sind verschiedene Wege eingeschlagen.

Sehr gebräuchlich und zweckmässig ist das Verfahren von LIEBIG, das Fleischextract durch Erhitzen zu coaguliren, zu filtriren, das Filtrat mit Barytwasser auszufällen, den Ueberschuss des Baryt durch Einleiten von Kohlensäure niederzuschlagen, wieder zu filtriren, auf ein kleines Volumen einzudampfen und einige Tage in der Kälte stehen zu lassen. Der grösste Theil des Kreatins scheidet sich dabei aus und wird durch Filtration getrennt. Aus der Mutterlauge kann durch Alkohol Taurin, Dextrin und Sarkin gefällt werden, das Alkoholextract enthält milchsaures Salz und Kreatinin; Chlornatrium ist im Niederschlag und in der Lösung. Sarkin kann aus der Mutterlauge des Kreatin ohne Weiteres durch essigsaures Kupferoxyd oder salpetersaures Silberoxyd gefällt werden. Die weitere Trennung der einzelnen Stoffe von einander ist in der dritten Abtheilung bei Beschreibung derselben ausführlich abgehandelt.

Ein anderes Verfahren hat STAEDELER bei der Untersuchung der Extractivstoffe des Fleisches befolgt.*)

Das zerkleinerte Fleisch wurde mit Weingeist zum dünnen Brei

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 116. S. 102. 1860.

angerührt, erwärmt und die Flüssigkeit abgepresst; der Rückstand darauf einige Stunden lang mit Wasser von etwa 50° digerirt und die abgepresste Flüssigkeit mit der früher erhaltenen weingeistigen vereinigt. Von den vereinigten Auszügen wurde der Weingeist abdestillirt, die ausgeschiedenen Eiweissflocken durch Filtration beseitigt und das Filtrat auf ein möglichst kleines Volumen verdunstet, die so erhaltene Flüssigkeit wieder erst mit neutralem essigsauren Blei gefällt, filtrirt, dann mit Bleiessig gefällt und nach 12 Stunden filtrirt, dann mit essigsaurem Quecksilberoxyd das Filtrat versetzt, so lange Niederschlag entstand und nach 6—12stündigem Stehen filtrirt. Die vom Quecksilberniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit, in gelinder Wärme auf ein kleines Volumen verdunstet, so dass sie jedoch noch nicht syrupartig wurde, dann bei 40°—50° auf flachen Tellern verdunsten lassen. Es bildete sich eine reichliche Krystallisation von Kreatin beim Verdunsten dieser Flüssigkeit.

Der durch Bleiessig erhaltene Niederschlag in Wasser suspendirt, wurde nun gleichfalls mit Schwefelwasserstoff zersetzt; das Filtrat lieferte beim Verdunsten Xanthin und Inosit (die wegen ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser leicht zu trennen sind.)

Der Quecksilberniederschlag ebenfalls in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, gab nach Filtration Xanthin und Sarkin beim Verdunsten in Flocken und Körnchen.

Ueber die Gewinnung der Zuckerarten aus den Muskeln vergl. §. 90.

Auch die Darstellung der Inosinsäure, die Trennung von Xanthin und Sarkin ist in der dritten Abtheilung bereits beschrieben, vergl. ferner §. 275. bezüglich dieser Trennung.

Zum Nachweis von flüchtigen Säuren kann zweckmässig die Mutterlauge verwendet werden, die von den Kreatinkrystallen abgegossen wird (Liebig's Methode). Man versetzt sie mit Alkohol, rührt gut um, filtrirt oder giesst ab, verdunstet den Alkohol und unterwirft den Rückstand der Destillation mit Schwefelsäure. Im Uebrigen vergl. §. 71.

## Die in Wasser unlöslichen Bestandtheile der Muskeln.

274. Ueber das Bindegewebe ist in §. 271. schon gesagt, dass es dem eigentlichen Muskelgewebe nicht zugehöre. Will man aber das in den Zwischenräumen zwischen den Muskelschläuchen befindliche leimgebende Gewebe bestimmen, so kocht man eine gewogene Portion zerkleinerter Muskeln nach Auswaschen mit kaltem Wasser 24 bis 36 Stunden im Kolben auf dem Sandbade oder besser in ein Glasrohr eingeschmolzen im Wasserbade oder im Papinianischen Topfe bei 120°—130°, filtrirt

kochend heiss durch ein gewogenes Filter, das sich im Wasserbadtrichter befinden muss, stets auf 90°—100° erhalten wird und mit Glasplatte bedeckt ist, man wäscht mit kochendem Wasser den Rückstand gut aus, verdunstet das Filtrat zur Trockne, trocknet diesen Leimrückstand, ebenso auch den ungelöst gebliebenen Theil der Muskelsubstanz bei 110° und wägt.

In den Muskelschläuchen befindet sich in den starren Muskeln eine in kaltem Wasser nicht lösliche, in gesättigter Kochsalzlösung gleichfalls unlösliche, aber in einer Flüssigkeit, die nicht mehr als 10 pCt. ClNa enthält, lösliche Albuminsubstanz, das Myosin (vergl. §. 143.). Zerkleinerte Muskeln mit Wasser gut ausgewaschen geben diese Substanz reichlich an eine nicht über 10 pCt. ClNa enthaltende Lösung ab, aber diese Lösung ist gallertig schleimig, nicht filtrirbar, wenn sie sehr concentrirt ist. Ob noch andere Stoffe neben dem Myosin in den Muskelschläuchen sich befinden, ist noch nicht ermittelt. Behandelt man die Muskeln mit Wasser, welches im Liter 4 Ccm. rauchende Salzsäure enthält, so wird das Myosin aufgelöst, aber es wandelt sich in dieser Lösung bald in Syntonin um. Diese sehr verdünnte Salzsäure entzieht der Muskelmasse viel reichlichere Albuminstoffe als eine passend verdünnte Kochsalzlösung.

### Quantitative Bestimmung von Bestandtheilen der Muskeln, insbesondere von Kreatin, Xanthin, Sarkin.

275. Die Bestimmung des festen Rückstandes oder Wassergehaltes, der Aschenbestandtheile, des Fettes in den Muskeln geschieht auf die gleiche Weise wie in serösen Flüssigkeiten. Man wägt eine Portion zerkleinerter Muskeln, trocknet im Wasserbade, endlich bei 110°, wägt pulverisirt den Rückstand, zieht ihn mit Aether aus, filtrirt, wägt den Verdampfungsrückstand des Aetherauszugs, verkohlt das Uebrige u. s. w. (vergl. §. 219.). Besondere Bestimmungsmethoden sind nur anzugeben für das Kreatin, Xanthin, Hypoxanthin, wie sie von NEUBAUER zuerst angewendet sind*).

200 bis 250 grm. frisches möglichst fein zerkleinertes Fleisch werden mit der gleichen Menge Wasser gründlich gemengt und die Masse dann 10 bis 15 Minuten im Wasserbade unter stetem Umrühren auf 55°—60° erhitzt, so dass die Albuminstoffe eben zu coaguliren beginnen; die Flüssigkeit wird dann colirt, der Rückstand mit der Hand

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1863. S. 26. u. 1867. S. 33.

in kleinen Portionen ausgepresst, wieder mit 60 bis 80 Ccm. Wasser angerührt und zum zweiten Male gründlich ausgepresst. Die vereinigten Flüssigkeiten erhitzt man dann über freiem Feuer unter Umrühren zur völligen Coagulation der Albuminstoffe und filtrirt nach dem Erkalten. Das Filtrat wird mit Bleiessig gefällt, so lange ein Niederschlag entsteht, grosser Ueberschuss des Bleiessigs ist jedoch dabei zu vermeiden, dann filtrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und nach Abfiltriren des Bleiniederschlags die Flüssigkeit, ohne dass sie zum Sieden erhitzt wird, eingedampft, zuletzt auf etwa 5 Ccm. Volumen. Man lässt die so concentrirte, gelbliche, dünnsyrupöse Masse 2 bis 3 Tage an einem kühlen Orte zur Krystallisation stehen. Die gebildeten Kreatinkrystalle sammelt man auf einem gewogenen Filter, wäscht zuerst mit 88procentigem Alkohol aus, trocknet bei 100° und wägt das Filter mit dem entwässerten Kreatin. Will man das Kreatin als krystallisirtes berechnen, so multiplicirt man das Gewicht des trocknen Kreatin mit 1,1374. Die von den Kreatinkrystallen abfiltrirte Mutterlauge, vereinigt mit der alkoholischen Waschflüssigkeit, wird zur Bestimmung von Sarkin und Xanthin zunächst auf dem Wasserbade von Alkohol befreit, dann auf 100 bis 150 Ccm. verdünnt, Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction hinzugefügt und dann Xanthin und Sarkin durch ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silber gefällt. Den entstandenen Niederschlag lässt man gut absitzen, wäscht ihn ein oder zweimal mit schwach ammoniakhaltigem Wasser aus, bringt ihn auf ein glattes gut filtrirendes Filter und vollendet das Auswaschen, stösst dann das Filter durch, spritzt den Niederschlag mit Salpetersäure von 1,1 spec. Gewicht in ein Kölbchen, erhitzt zum Kochen und fügt noch so lange Salpetersäure hinzu, bis bei einer dem Siedepunkte nahen Temperatur Alles gelöst ist. Häufig bleiben einige leichte Flocken von Chlorsilber ungelöst. Dieselben trennt man durch Decantiren, wäscht sie mit etwas Salpetersäure. Nach sechsstündigem Stehen bringt man das auskrystallisirte, fast völlig farblose salpetersaure Sarkinsilberoxyd auf ein mit Salpetersäure ausgezogenes, getrocknetes und gewogenes Filter und wäscht mit kaltem Wasser so lange, bis das Filtrat absolut nicht mehr sauer reagirt und durch Salzsäure nicht mehr getrübt wird. Das Filter mit dem salpetersauren Sarkinsilberoxyd wird schliesslich bei 100° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. 100 Theile der Silberverbindung enthalten 44,45 Theile Sarkin.

Aus den Muskeln erhielt Neubauer nach diesem Verfahren stets reines Sarkin; wenn dagegen Xanthin und Sarkin in ungefähr gleicher Quantität in der Kreatinmutterlauge enthalten waren, so fiel mit dem

salpetersauren Sarkinsilberoxyd auch etwas von der Xanthinverbindung nieder und beim Auswaschen des Niederschlages reagirte die Waschflüssigkeit unendlich lange sauer (vergl. in diesem Falle §. 277. in Betreff der Xanthin- und Sarkinbestimmung).

Aus den salpetersauren Filtraten, welche von dem salpetersauren Sarkinsilberoxyd abfiltrirt sind, wird das Xanthinsilberoxyd als flockiger gelblicher Niederschlag durch Uebersättigen mit Ammoniak erhalten und nach dem Auswaschen mit ammoniakhaltigem Wasser am Einfachsten wohl durch Verbrennung des mit dem Filter getrockneten Niederschlags und Wägung des Silbers das Xanthin bestimmt. 100 Theile Silber entsprechen 70,37 Theile Xanthin. Aus dem Xanthinsilberoxyd würde man statt dessen durch Zertheilen des Niederschlages in Wasser, Einleiten von Schwefelwasserstoff, Erhitzen zum Kochen und Filtriren in der Hitze das Xanthin getrennt vom Silber erhalten können; es scheidet sich beim Eindampfen und Erkalten der concentrirten Lösung in Flocken aus.

Da durch Kochen mit Wasser Kreatin in Kreatinin übergeführt wird, ist Kochen der wässrigen Lösung ganz zu meiden.

Im Rindfleische fand NEUBAUER in mehreren Bestimmungen 0,170 bis 0,232 pCt. krystallinisches Kreatin neben 0,022 pCt. Sarkin, im Schweinefleische 0,133 bis 0,209 pCt., im Kalbfleische 0,182 und im Hammelfleische 0,179 bis 0,189 pCt. krystallisirtes Kreatin, also in allen diesen Fleischsorten etwa gleichviel aber stets viel mehr Kreatin, als andere Chemiker gefunden haben.

Die Bestimmung des Harnstoffs, ebenso die von Ammoniak in Muskeln wird ausgeführt, wie es in den §§. 213. und 214. für seröse Flüssigkeiten, Blut u. s. w. angegeben ist.

Bezüglich des Nachweises von Glycogen in Muskeln vergl. §. 94.*)

## Untersuchung von Lunge, Milz, Leber, Pancreas und andern Drüsen.

### Allgemeines.

276. Die Albuminstoffe, Fermente und die in Wasser unlöslichen Substanzen, welche in Lunge, Milz, Leber, Nieren, Speicheldrüsen enthalten sein mögen, sind bis jetzt noch keiner hinreichenden Untersuchung

*) O. NASSE (PFLUEGER's Arch. d. Physiol. Bd. 2. S. 97) fand nach einer von ihm angegebenen Methode in den Muskeln von Fröschen, Kaninchen etc. 3 bis über 5 pr. Mille Glycogen, welches beim Liegen des Muskels in Zucker übergeht, bei der Thätigkeit des Muskels zerstört wird; er findet im ganz frischen Muskel keinen Zucker.

unterworfen, während über die Wasserauszüge dieser Organe zahlreiche Untersuchungen vorliegen. Ausser den Stoffen, welche im Muskelextracte gefunden sind, wie Kreatin, Taurin, Xanthin, Sarkin, Inosit, Milchsäure, fette Säuren, hat man in den Drüsen noch Tyrosin und Leucin (Speicheldrüsen, Pancreas, Leber), Guanin (Pancreas), Harnsäure (in der Milz, Leber), Cystin (in der Leber) aufgefunden.

Die Leber zeichnet sich vor den übrigen Organen im gesunden Zustande noch durch ihren Gehalt an Glycogen aus.

Die anorganischen Bestandtheile der Drüsen, Milz und Lunge sind die nämlichen als die der serösen Flüssigkeiten. Nach Eintritt der Fäulniss findet sich in ihnen oft phosphorsaures Eisenoxydul, Vivianit, als an der Luft blau werdende Punkte.

### Untersuchung der Extractivstoffe der Drüsen u. s. w.

277. Die zur Untersuchung des Wasserauszugs von zerkleinerten drüsigen Organen, als Milz, Leber, Pancreas u. dergl. befolgten Methoden schliessen sich meistens an diejenigen an, deren sich Liebig zuerst bei der Untersuchung des Fleischextractes mit grossem Vortheil bedient hatte (vergl. §. 273.); so erschienen Arbeiten über die Milzflüssigkeit von Scherer*), Untersuchungen über die Stoffe des Wasserextractes der Lunge, der Leber, über die Extractivstoffe der Thymus u. s. w. von Gorup-Besanez**), über diese Stoffe im Pancreas von Scherer***) u. s. w.

Ausser diesen Arbeiten, von denen die letzteren schon in wesentlichen Punkten neue weitere Ausführungen der Liebig'schen Methode gebracht haben, sind nach einem andern Plane besonders von Staedeler und von Neukomm†) wichtigere Untersuchungen veröffentlicht besonders über das Vorkommen von Leucin und Tyrosin in den Flüssigkeiten drüsiger Organe.

Da es zu weit führen würde, den Gang der Untersuchungen dieser Chemiker einzeln anzugeben, soll hinsichtlich der Untersuchung der drüsigen Organe auf Tyrosin und Leucin nur an das bereits in den §§. 101. und 102. in der dritten Abtheilung mitgetheilte Verfahren von Staedeler und Frerichs verwiesen werden und hier ein allgemeiner Gang erörtert werden, der im Wesentlichen den meisten obigen Arbeiten zu Grunde liegt.

---

*) Scherer. Verhandl. d. Würzburger phys. med. Gesellsch. 1862. S. 296.

**) Gorup-Besanez, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 89. S. 114.

***) Scherer, ebendaselbst. Bd. 112. S. 276.

†) Neukomm, Ueber das Vorkommen von Leucin etc. im menschlichen Körper. Dissert. Zürich 1859.

Man zerkleinert die möglichst frisch zu entnehmenden Organe am Besten mit der Fleischzerkleinerungsmaschine oder durch Zerstossen und Zerreiben mit reinen Glassplittern, rührt den erhaltenen Brei mit kaltem Wasser an, lässt kurze Zeit maceriren, colirt, presst aus, zertheilt die ausgepresste Masse nochmals in Wasser, colirt nach einiger Zeit, presst aus und coagulirt dann in den vereinigten Filtraten die Albuminstoffe durch Aufkochen und nöthigenfalls Zusatz einiger Tropfen Essigsäure. Nachdem die flockig abgeschiedenen Albuminstoffe durch Filtration abgeschieden sind, wird die klare Flüssigkeit mit Barytwasser versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht, der überschüssige Aetzbaryt durch Kohlensäure gefällt, zum Kochen erhitzt, filtrirt und die Flüssigkeit eingedampft. Die während des Abdampfens sich bildenden Häute sind durch Abgiessen oder Filtration zu trennen und mit dem Barytniederschlag zu ihrer Untersuchung auf Harnsäure und Xanthin aufzubewahren. Ist die Flüssigkeit bei mässiger Temperatur bis zum kleinen Volumen abgedampft, ohne dass sie jedoch syrupös sein darf, so lässt man sie am Besten im Keller einige Tage stehen. Ist Kreatin vorhanden, so scheidet es sich in deutlichen Krystallen aus, häufig bilden sich Absätze von Sarkin, Xanthin als feinkörniger Schlamm. Hat man die Kreatinkrystalle durch Abgiessen getrennt, so behandelt man die Mutterlauge mit siedendem Alkohol, giesst, wenn es geht, kochend klar ab oder filtrirt durch einen vorher erhitzten Trichter, lässt 24 Stunden stehen und untersucht dem Boedeker'schen Verfahren entsprechend auf Inosit; da auch Tyrosin im Niederschlage sein kann, prüft man auch hierauf (vergl. die §§. 93. und 103.).

In der erkalteten alkoholischen Lösung können sich noch flüchtige fette Säuren, Milchsäure, Leucin, Spuren von Tyrosin, Zucker (besonders wenn Leber untersucht wird) und Kreatinin befinden, auch etwas Inosit und Bernsteinsäure kann darin sein. Man verdunstet die Lösung zum Syrup, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure und unterwirft das Gemisch der Destillation, das Destillat wird nach §. 71. auf fette Säuren untersucht, der Destillationsrückstand mit Aether geschüttelt giebt Milchsäure und Bernsteinsäure an diesen ab, die man nach §. 77. trennt und weiter untersucht. Der von Aether nicht gelöste Rückstand wird mit Ammoniak neutralisirt und mit Alkohol heiss ausgezogen, filtrirt, das Alkoholextract zum Syrup verdunstet und der Rückstand mit Chlorzink auf Kreatinin (vergl. §. 112.), auf Tyrosin und Leucin nach den §§. 102. und 103. untersucht.

Den Niederschlag, welcher sich bildet, wenn das concentrirte Wasserextract der Organe nach Auskrystallisiren des Kreatin durch Alkohol

heiss gefällt wird, vereinigt man mit den vorher erhaltenen Barytniederschlägen und beim Eindampfen der Flüssigkeit abgeschiedenen Massen, vertheilt diese Substanzen in etwas Wasser und säuert stark mit Essigsäure an; ist Harnsäure vorhanden oder Xanthin, so scheiden sie sich in 24 bis 48 Stunden aus, während Sarkin gelöst wird. Man filtrirt, behandelt den Niederschlag mit Ammoniak, welches Xanthin löst, Harnsäure als harnsaures Ammoniak zurücklässt (Prüfung mittelst der Murexidprobe). Die ammoniakalische Lösung des Xanthin lässt dasselbe beim Verdunsten zurück, man untersucht den Rückstand nach Seite 140. Die salzsaure Lösung, welche das Sarkin enthalten soll, wird zur Trockne verdunstet, der Rückstand nach §. 105. in etwas heissem Wasser gelöst, 1) mit ammoniakalischer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gefällt und 2) mit Salpetersäure auf Platinblech verdunstet, mit Aetzkali auf Sarkin geprüft. Die Darstellung der einzelnen Körper, soweit diese nicht schon zum Nachweis erforderlich ist, ergiebt sich dann einfach aus den in der dritten Abtheilung beschriebenen Eigenschaften derselben und ihrer Verbindungen.

Die in §. 275. beschriebene Methode von NEUBAUER zur Bestimmung von Kreatin, Sarkin und Xanthin ist auch für drüsige Organe sehr wohl zu verwenden und wenn es sich nur um diese Stoffe handelt, unzweifelhaft jeder andern Methode vorzuziehen. NEUBAUER macht aber darauf aufmerksam, dass bei der Bestimmung des Sarkin und Xanthin in der Milz (und es wird dies wohl auch für andere Organe Geltung haben) eine Schwierigkeit insofern eintritt, dass bei dem Erkalten der Lösung der salpetersauren Silberverbindungen von Xanthin und Sarkin in heisser Salpetersäure von 1,1 spec. Gewicht sich mit dem salpetersauren Sarkinsilberoxyd auch stets etwas von der Xanthinverbindung ausscheidet; es ist daher eine weitere Trennung erforderlich und zwar durch nochmalige Lösung des Niederschlags in ziemlich viel heisser Salpetersäure unter Zusatz einiger Cubiccentimeter salpetersaurer Silberlösung und Wiedererkaltenlassen. Eine Beimengung von salpetersaurem Xanthinsilberoxyd giebt sich beim Auswaschen des beim Erkalten entstehenden Niederschlags mit Wasser zu erkennen, indem dann bei sehr langem Auswaschen das ablaufende Wasser noch saure Reaction beibehält.

GROHE*) fand Glycogen in Lungen, Gehirn und Hoden von einem Diabetiker, KUEHNE**) in der eitrig infiltrirten Lunge eines Diabetiker

*) GROHE, der Chylus ein Ferment.
**) W. KUEHNE, VIRCHOW Arch. Bd. 32. S. 536.

und in den normalen Hoden von Hunden. Die Methoden des Nachweises und der Darstellung sind für solche Fälle stets dieselben, welche in §. 94. für die Leber angegeben sind.

MEISSNER*) hat zur Aufsuchung von Sarkin, Xanthin, Harnsäure und Kreatin in Drüsen zum Theil von den hier angegebenen abweichende, offenbar recht brauchbare Methoden befolgt.

278. Als specielles Beispiel einer Untersuchung des wässrigen Auszugs drüsiger Organe möge nur noch die von SCHERER angewendete Methode zur Untersuchung des aus dem Pancreas erhaltenen Extractes**) Platz finden.

Die zerhackten Pancreasdrüsen wurden in kochendes Wasser eingetragen, etwa 5 Minuten im Sieden erhalten, dann colirt, der Rückstand nochmals mit etwas heissem Wasser angerührt, ausgepresst, die Flüssigkeiten filtrirt, mit Barythydrat gefällt und nach abermaliger Filtration im Wasserbade unter Zusatz von essigsaurem Kupferoxyd eingedampft. Der erhaltene Kupferniederschlag liess sich ziemlich leicht abfiltriren und auswaschen; er wurde nun in Wasser und Salzsäure kochend gelöst und noch warm das Kupfer durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, filtrirt, die Flüssigkeit eingedampft. Zuerst schieden sich hierbei krystallinische Krusten und Rinden ab, denen sich aber beim weiteren Verdunsten nadelförmige Krystalle beimengten. Diese zuletzt ausgeschiedenen Krystalle wurden in heisser verdünnter Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit mit Thierkohle entfärbt, abermals zur Krystallisation verdunstet, die erhaltenen Krystalle mit Ammoniak zur Trockne verdunstet, der Rückstand durch Wasser von Chlorammonium befreit; die zurückbleibende Masse gab die Reactionen des Guanin (vergl. §. 106.), sie löste sich weder in kaltem noch in heissem Wasser, eine Probe davon mit Salpetersäure abgedampft gab einen gelben Fleck, der mit Natronlauge übergossen gelbroth wurde.

Die bei der Verdunstung der von Kupfer befreiten salzsauren Lösung des durch essigsaures Kupferoxyd erhaltenen Niederschlags zuerst abgeschiedene Krusten erwiesen sich nach den Löslichkeitsverhältnissen und der Reaction gegen Salpetersäure und Aetznatron als salzsaures Xanthin.

Die vom Niederschlage, der durch essigsaures Kupferoxyd bewirkt war, abfiltrirte Flüssigkeit wurde zunächst mit neutralem, dann mit basischem essigsauren Bleioxyd gefällt, die Niederschläge enthielten keinen Inosit aber noch geringe Mengen von Guanin und Xanthin. Die

*) Zeitschr. f. rat. Med. 1868. Bd. 31.
**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 112. S. 276.

von den Bleiniederschlägen abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, filtrirt und eingedampft lieferte sehr grosse Quantität von Leucin neben wenig Tyrosin; vergl. die §§. 102. und 103. hinsichtlich des betreffenden Verhaltens dieser Körper und ihrer Trennung von einander.

Um in drüsigen Organen Harnstoff aufzusuchen, zieht man die zerkleinerten Massen mit Spiritus aus, presst aus, filtrirt und verfährt mit dem Filtrate in gleicher Weise, wie mit dem spirituösen Auszuge von serösen Flüssigkeiten, Blut, Muskeln (vergl. §. 213.).

### Untersuchung von Gehirn und Nerven.

279. Ueber die Zusammensetzung der Hirn- und Nervensubstanzen sind in neuerer Zeit mehrere Arbeiten erschienen*), welche zwar über die Eigenschaften der in diesen Massen enthaltenen Albuminkörper noch keinen Aufschluss geben, aber hinsichtlich der wichtigeren übrigen Bestandtheile eine Orientirung ermöglichen.

Ob die Nerven beim Absterben einer ähnlichen chemischen Aenderung ihrer Substanzen unterliegen, wie dies für die Muskeln nachgewiesen und in §. 271. besprochen ist, würde noch bestimmter zu erweisen sein, denn dass wenigstens die saure Reaction, welche sich in nervösen Apparaten beim Tetanus oder Absterben derselben einstellt, auf einer Veränderung der Ganglienzellen wenigstens im Wesentlichen beruht, dürfte nach den Untersuchungen von Heidenhein**) und Ranke***) als ausgemacht zu betrachten sein.

Als wesentliche Bestandtheile der todten Nerven sind ausser den Eiweissstoffen, welche den Axencylinder hauptsächlich bilden und welche sich nicht wie globulinartige Eiweisstoffe verhalten und in Wasser unlöslich sind, zu betrachten; Cholesterin, Lecithin, Cerebrin, letzteres aber wohl nur der Marksubstanz der Nervenfasern zugehörig.

Die älteren Angaben, dass Fette in Gehirn und Nerven enthalten seien, haben sich als ungenau herausgestellt.

Zur Untersuchung der Gehirn- oder Nervenmassen möchte der folgende Weg der zweckmässigste sein.

*) O. Liebreich, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 134. p. 29.
Koehler, de myelini quod vocant constitutione chemica disquis. Diss. inaug. Halae 1867.
C. Diakonow, Centralbl. f. d. med. Wiss. 1868. No. 7.

**) Heidenhein, Studien des physiol. Instit. zu Breslau. Heft 4. S. 248.
Centralbl. f. d. med. Wiss. 1868. No. 53.

***) J. Ranke, Die Lebensbedingungen der Nerven. Leipzig 1868.
Centralbl. f. d. med. Wiss. 1868. No. 49. und 1869. No. 7.

Die gut zerriebenen Massen werden mit Spiritus kalt gemengt, einen bis einige Tage stehen gelassen, dann filtrirt. Sowohl der bei mässiger Temperatur auf dem Wasserbade zum Syrup verdampfte weingeistige Auszug als auch die vom Weingeist nicht gelösten Substanzen werden mit mehreren Portionen Aether kalt behandelt, so lange derselbe noch etwas löst. Der abfiltrirte Rückstand wird dann mehrmals zur Aufnahme des Cerebrin noch mit heissem absoluten Alkohol ausgezogen und heiss filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich das (übrigens lecithinhaltige) Cerebrin fast vollständig aus. Ueber die Trennung und Bestimmung von Cholesterin und Lecithin ist das Nöthige bereits in §. 100. angegeben. Die Reinigung des Cerebrin vom Lecithin ist schwierig und unvollkommen wie in §. 120. bereits beschrieben. Der Lecithingehalt lässt sich annähernd durch die Bestimmung des Gehaltes an Phosphorsäure ermitteln.

Pathologisch treten oft Fette in der Hirn- und Nervenmasse auf; dieselben gehen dann in den Aetherauszug über und zu ihrem Nachweise ist eine quantitative Untersuchung des Aetherextractrückstandes auf seinen Gehalt an Cholesterin und Lecithin unumgänglich. Man verfährt zu diesem Zwecke am Besten so wie es für den Aetherauszug seröser Flüssigkeiten in §. 219. ausführlich beschrieben ist; da das Cerebrin in kaltem Aether unlöslich ist, ergiebt die Differenz der Gewichte des Aetherextractrückstandes einerseits und der Summen der Gewichte von Cholesterin und Lecithin andererseits die Quantität der im Aether gelösten Fette.

Ueber die Extractivstoffe des Gehirns hat W. Mueller Untersuchungen angestellt*). Er mischte die zerriebene Hirnmasse mit Barytwasser erhitzt zum Sieden, fällte die colirte Flüssigkeit mit Kohlensäure und dampfte die auf diese Weise geklärte Flüssigkeit ein. Beim Stehen der concentrirten Lösung schieden sich Krystalle von Kreatin ab. Ausserdem hat Mueller noch folgende Methode in Anwendung gezogen. Die Hirnmasse wurde mit destillirtem Wasser zur dünnen Milch zerrieben, dieser Emulsion soviel Bleizuckerlösung zugefügt, bis sich der Niederschlag nach einiger Zeit gut abgesetzt hatte, 12 bis 18 Stunden stehen gelassen, dann das ganze durch ein feines Sieb geschlagen und zum Sieden erhitzt. War nicht Bleizuckerlösung genug hinzugefügt, so filtrirte jetzt beim Coliren eine trübe Flüssigkeit, die aber auf weiteren Bleizuckerzusatz und nochmaliges Kochen eine klare Flüssigkeit beim Coliren gab. Dies Filtrat wurde auf $1/4$ Volumen ein-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 103. S. 134.

gedampft und dann mit Bleiessig gefällt. Im Filtrate wurde durch Schwefelwasserstoff das Blei abgeschieden, die abfiltrirte Flüssigkeit verdunstet, der Rückstand mit Schwefelsäure und Alkohol versetzt, die überschüssige Schwefelsäure, die nicht zur Ausfällung der Basen gedient hatte, durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser entfernt; filtrirt und in gewöhnlicher Weise dann Milchsäure und Leucin nachgewiesen. Im Niederschlage, der durch Bleiessig entstanden war, fand sich etwas Harnsäure und viel Inosit, deren Nachweis und Trennung nach Zerlegung des Niederschlags durch Schwefelwasserstoff keine besonderen Schwierigkeiten bietet.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes ist Trocknen der Hirn- oder Nervenmasse über Schwefelsäure mit der Luftpumpe zu rathen wegen der grossen Zersetzlichkeit des Lecithin und Cerebrin über 70°. Zur Bestimmung der anorganischen Bestandtheile müssen die Nervensubstanzen zunächst durch Extraction mit Aether und heissem absoluten Alkohol möglichst von Lecithin befreit werden oder die getrocknete Substanz von vorn herein mit einer gewogenen Quantität kohlensauren oder salpetersauren Baryt gemischt werden, da sonst die reichliche bei der Verbrennung des Lecithin frei werdende Phosphorsäure einerseits die Verbrennung der Kohle hindert, andererseits andere Säuren aus ihren Salzverbindungen austreibt. Wenn der Gehalt an phosphorsauren anorganischen Verbindungen bestimmt werden soll, ist insbesondere die Extraction der trocknen Substanz mit Aether und heissem absoluten Alkohol vor der Veraschung erforderlich. Der Rückstand dieser Extracte mit salpetersaurem Baryt gemischt und verbrannt, giebt dann eine Asche, in welcher Chlor und Alkalimetalle neben der Phosphorsäure des Lecithin leicht bestimmt werden können, während die in Aether und heissem Alkohol nicht gelösten Stoffe in ihrer Asche neben dem Rest der Chlorverbindungen die phosphorsauren, schwefelsauren, kohlensauren Alkalien und Erdsalze ergeben (auch ohne Zusatz von Baryt), welche in der Hirnsubstanz vorhanden waren, neben kohlensauren Alkalien oder Erdsalzen, welche durch Verbrennung der Salze organischer Säuren entstehen.

# Anhang.

---

**Methode zum Nachweis von Blut in Flecken auf Holz, Zeugen u. s. w. zu forensischen Zwecken.**

280. Den nicht seltenen gerichtlichen Anfragen über die Natur von Flecken auf Kleidern, Wäsche u. s. w., ob dieselben menschlichen Samen, Eiter oder Scheim enthielten, vermag der Gerichtsarzt durch eine einfache mikroskopische Prüfung entsprechen und die chemische Untersuchung kann kaum etwas Wesentliches zur Entdeckung des einen oder anderen Bestandtheiles dieser Secrete hinzufügen, hinsichtlich der Blutflecke dagegen ist das Mikroskop für sich allein nur dann im Stande Entscheidung zu liefern, wenn bereits chemische Vorbereitungen damit geschehen sind.

Trotz den so erheblichen Verschiedenheiten zwischen den Blutkörperchen von Menschen und Säugethieren einerseits, der der Vögel, Amphibien, Fische andererseits, gelingt es in älteren Blutflecken weder mit dem Mikroskope nach Wasserzusatz mit genügender Schärfe die Unterschiede festzustellen, noch treten die chemischen Unterschiede noch klar hervor, sobald die Zersetzung des Blutfarbstoffs begonnen hat. Dass man in manchen Fällen die Kerne der Blutkörperchen von Vogelblut u. s. w. nach dem Wiederaufweichen in Wasser ganz deutlich noch zu erkennen vermag, ist nicht zu leugnen, in vielen andern Fällen gelang dies nicht mehr, obwohl Flecken von Vogel- oder Amphibienblut vorlagen, und so viele specielle Fragen die Gerichte dem Arzte oder Chemiker zu stellen pflegen, ist doch keine für gewöhnlich mit irgend welcher Sicherheit zu entscheiden als die Frage: enthält die fragliche Substanz Blut, speciell Blutfarbstoff (denn nur dieser ist der für Blut charakteristische Stoff) oder nicht?

Die Quantität eingetrockneten Blutes, welche dem Gerichtsarzte zur Untersuchung in solchen Flecken übergeben wird, ist gewöhnlich eine so äusserst geringe, dass es unmöglich ist, mehrere Untersuchungen mit einzelnen verschiedenen Proben der getrockneten Masse anzustellen, vielmehr muss eine und dieselbe Portion häufig zur Beantwortung der Frage dienen, ob der Fleck Blut enthält. Da nun mehrere einzelne Methoden der Prüfung auf Blut gebräuchlich sind und man sich nicht gern auf eine Probe verlässt, wo es sich um wichtige Entscheidungen handelt, so ist es höchst wünschenswerth, für derartige Untersuchungen mit ein und derselben kleinen Portion der Substanz eines Fleckes alle wichtigen Blutproben successive durchmachen zu können.

Zu diesem Zwecke hat sich der folgende Gang als der brauchbarste erwiesen:

1) Die fragliche Substanz von der man, wenn nur wenig disponible ist, etwa zwei Drittheile in Arbeit nimmt, wird mit dem Messer abgenommen von dem Gegenstande, auf dem sich der Fleck befindet. Ist der Fleck im Zeuge eingedrungen, so schneidet man das nöthige Stückchen des Gewebes mit heraus, ist er auf Holz, so kann man Holzspänchen, in die die Flecke eingedrungen sind, lostrennen, doch ist es immer am Besten, möglichst wenig Zeug und möglichst wenig Holz u. dergl. in die Probe zu bekommen.

Man bringt die losgelöste Masse in ein kleines Uhrglas und macerirt sie einige Stunden in ein Paar Tropfen Wasser. Löst sich die Substanz des Fleckes nicht, so enthält sie entweder coagulirtes zersetztes oder gar kein Blut (siehe in diesem Fall unten No. 6.).

2) Die wässrige Lösung des Fleckes, die eine rothe, grünliche oder bräunliche Färbung haben mag, lässt man im Uhrglase an einem staubfreien Orte am Besten im Vacuum über Schwefelsäure trocknen, nachdem man Holzspänchen oder Zeugfäden mit einem Glasstäbchen abgepresst und an den Rand hinaufgeschoben hat. Mit dem letzten Tropfen der Flüssigkeit sammelt man möglichst allen Farbstoff in die tiefste Stelle des Uhrglases und lässt nun völlig trocknen. Den auf diese Weise erhaltenen Fleck untersucht man dann im Spectrum auf Haemoglobin, Methaemoglobin, indem man das Uhrglas mit dem Fleck vor den Spalt des Spectralapparates bringt, den Spalt ziemlich eng stellt und am Besten direktes Sonnenlicht mittelst eines Heliostaten benutzt (in einem hinreichend dunklen Zimmer ist auch helles zerstreutes Tageslicht durch ein Loch im Fensterladen eindringend hinreichend). Hinsichtlich der Bestimmung der Absorptionsstreifen und des Weiteren der Untersuchung vergl. die §§. 152. bis 154.

Hat man die beiden für das Haemoglobin charakteristischen Streifen zwischen den FRAUENHOFF'schen Linien D und E gefunden, so ist an der Anwesenheit des Haemoglobin kaum zu zweifeln, höchstens könnte Verwechselung mit carminsaurem Alkali stattfinden, aber die Streifen dieses Farbstoffs haben nicht dieselben Stellungen im Spectrum als die des Haemoglobin, eine Vergleichung im Spectrum mit verdünnter Blutlösung einerseits, mit ammoniakalischer Carminlösung andererseits giebt hierüber Aufschluss. Da sich das Haemoglobin aber in getrocknetem Blute allmälig zu Methaemoglobin zerlegt, dessen Absorptionsstreif zwischen C und D nicht bei so geringer Dicke der Farbstoffschicht erkennbar und nicht so charakteristisch ist als die Haemoglobinstreifen, so kann bei ziemlicher Färbung des Fleckes für das unbewaffnete Auge dennoch jeder Absorptionsstreif im Spectrum fehlen.

3) Nach der Untersuchung im Spectrum bringt man auf den getrockneten Fleck im Uhrglase ein Körnchen Kochsalz so klein als möglich, so dass man es kaum sieht, giesst 8—20 Tropfen käuflichen, farblosen Eisessig darauf, reibt nöthigenfalls mit einem dünnen Glasstäbchen etwas zusammen, erhitzt nach eingetretener Lösung schnell einmal über einer kleinen Flamme und lässt dann die Lösung auf einem schwach erwärmten Wasserbade allmälig verdunsten. Den Rückstand, der nicht mehr nach Essigsäure riechen darf, untersucht man dann unter dem Mikroskope bei etwa 300facher Vergrösserung auf Haeminkrystalle (vergl. §. 124.).

4) Mögen Krystalle gefunden sein oder nicht, jedenfalls übergiesst man den Rückstand nach der mikroskopischen Untersuchung mit Wasser und filtrirt durch ein möglichst kleines Filterchen. Das Haemin ist völlig unlöslich, beigemengte anderer Farbstoffe können dagegen hierdurch zuweilen beseitigt werden. Dann übergiesst man den Rückstand mit einem Tropfen verdünnter Natronlauge und etwas Wasser. Haemin, auch wenn es nicht krystallinisch erschien, löst sich darin sehr leicht zu einer in dünnen Schichten grünlichen, in dickeren Schichten rothen Flüssigkeit. Man filtrirt durch obiges Filterchen in ein Porcellanschälchen oder Tiegelchen und wäscht mit Wasser nach.

5) Die in 4. erhaltene Flüssigkeit wird in einem kleinen Porcellantiegelchen im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand geglüht, in ein Paar Tropfen reinster Salzsäure die Asche gelöst, der Ueberschuss der Salzsäure auf dem Wasserbade verdunstet, einige Tropfen Wasser zum Rückstande gefügt und dann durch einen Tropfen Ferrocyankalium- oder Schwefelcyankaliumlösung auf Eisenoxyd geprüft.

6) Hatte der zu untersuchende Fleck sich im Wasser nicht gelöst,

wenigstens dasselbe nicht gefärbt, so enthielt er kein Hämoglobin; er kann jedoch noch Haematin enthalten. Man übergiesst ihn zur Prüfung hierauf mit einem Tropfen Natronlauge und Wasser und untersucht die filtrirte Lösung in der Weise, wie es in 4. und 5. angegeben ist.

Die Proben 2. 3. 4. 5. zusammen erweisen die Anwesenheit des Blutes mit unzweifelhafter Sicherheit, aber selbst wenn 2. kein Resultat giebt, sind Bildung der Haeminkrystalle und die Proben 4. und 5. damit übereinstimmend noch hinreichend, mit Sicherheit Blut in Flecken nachzuweisen.

Die Proben 4. und 5. allein hingegen können, wenn die Menge des zu untersuchenden Stoffes gering ist, kaum als völlig entscheidend gelten, wenn auch mit höchster Wahrscheinlichkeit durch sie Blut nachgewiesen wird, da wohl Farbstoffe ausser dem Haematin bekannt sind, die in alkalischer Lösung in dünnen Schichten grün, in dicken roth aussehen, auch solche sich finden, die Eisen enthalten, welches durch Alkalizusatz nicht abgeschieden wird, aber kein Farbstoff entdeckt ist, der diesen Dichroïsmus in alkalischer Lösung und zugleich Eisengehalt besitzt.

Statt der Anwendung des Eisessigs zur Bildung der Haeminkrystalle in 3. kann es in gewissen Fällen vortheilhafter sein, den Fleck der zu untersuchen ist mit Alkohol, dem eine Spur Schwefelsäure zugesetzt ist, zu erwärmen. Die abfiltrirte Flüssigkeit kann spectralanalytisch mit No. 6. in Fig. 8. S. 222. verglichen, dann ein wenig Kochsalz hinzugefügt, auf dem Wasserbade erwärmt und durch Zusatz von etwas Wasser dann Stehen lassen, für einige Tage die Bildung von Haeminkrystallen herbeigeführt werden, doch ist diese Methode weniger sicher und schwieriger, als die oben angegebene.



# Nachträge.

### Nachweis von Schwefel und von Phosphor in organischen Verbindungen.

Zu §§. 60 und 61.

Zum Nachweis von Schwefel in organischen Verbindungen empfiehlt SCHOENN*) eine Probe der gepulverten Substanz in ein dünnwandiges unten geschlossenes Glasröhrchen zu bringen, ein kleines Stück Kalium hinzuzufügen, so dass dasselbe von der organischen Substanz umhüllt wird, dann zum Glühen zu erhitzen. Nach dem Erkalten wird die Masse entweder in angesäuertes Wasser gebracht, wobei sich, wenn Schwefel zugegen ist, Schwefelwasserstoff entwickelt, oder in eine Nitroprussidnatriumlösung, die durch das Schwefelmetall violett gefärbt wird.

Zum Nachweis von Phosphor empfiehlt SCHOENN Glühen der Substanz mit dem halben Vol. Magnesiumpulver; der sich verflüchtigende Phosphor leuchtet und bringt man die geglühte Masse in Wasser, so tritt der zwiebelähnliche Geruch von Phosphorwasserstoff auf.

### Untersuchung auf Gallensäuren.

Zu §. 79.

Bogomoloff**) giebt folgende Probe zur Unterscheidung der Gallensäuren an.

Die Gallensäuren werden nach den bekannten, in diesem Handbuche geschilderten Methoden von andern Körpern, besonders auch von Farbstoffen getrennt, die weingeistige Lösung in der Schale auf dem Wasserbade verdunstet, beim letzten Abdampfen der Rückstand über die Wan-

---

*) Zeitschr. f. analys. Chem. Jahrg. VIII. Heft 1. p. 52.

**) Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1869. No. 31. u. 32.

dung der Schale möglichst verbreitet. Dann bringt man mit einem Glasstabe 1 oder 2 Tropfen Schwefelsäure an eine Stelle der ausgebreiteten Schicht, darauf ebenso vorsichtig einen oder einige Tropfen Weingeist. Es bilden sich bei der Einwirkung dieser Reagentien auf die Gallensäuren Regenbogenfarben aus und zwar im Centrum gelbe, rings herum orangerothe, dann rothe, rosenrothe, violette und am weitesten nach Aussen indigblaue Farbe. Nach einigen Stunden ist alles blau geworden und nach zwei Tagen schmutzig grün. Bei zu unvorsichtigem Zusatz von Alkohol und Schwefelsäure tritt nur eine der PETTENKOFER-schen Probelösung ähnliche Färbung ein. Stehen nur sehr geringe Quantitäten der Substanz zu Gebote, so kann die Reaction auch unter dem Mikroskope gut angestellt werden.

Auch in einer weingeistigen Lösung der Gallensäuren kann diese Farbenreaction mit Schwefelsäure bei vorsichtigem Zusatz hervorgerufen werden.

Diese Reaction soll empfindlicher und schneller ausführbar sein als die PETTENKOFERsche Probe.

### Zersetzung des salpetersauren Harnstoffs und Bestimmung des Harnstoffs.

Zu §§. 96. u. 188.

G. Bouchardat*) hat sich überzeugt, dass salpetersaurer Harnstoff durch Wasserstoff bei seiner Entstehung in saurer Lösung zu Wasser, Kohlensäure und Stickstoff zerlegt wird. Er beschreibt eine hierauf sich stützende Methode der Bestimmung des Harnstoffs aus der Menge der gebildeten Kohlensäure, die aber weit umständlicher ist als die v. LIEBIG'sche Titrirung und dabei wohl weniger genau.

### Kreatin.

Zu §. 111.

Das Kreatin ist von VOLHARD**) durch Einwirkung von frisch bereiteten Cyanamid auf Sarkosin in alkoholischer Lösung bei 100° künstlich dargestellt werden.

### Oxymandelsäure $C_8H_8O_4$.

Zu §§. 116. und 117.

SCHULTZEN und RIESS***) haben eine Säure, die sie Oxymandelsäure

*) G. BOUCHARDAT Faits pour servir à l'hist. de l'urée thése Paris 1869.

**) Sitzungsbr. d. Bayersch. Acad. d. Wiss. 1868. Heft 3. p. 472.

***) Ann. d. Charité Krankenh. Bd. 15.
Chem. Centralbl. 1869. S. 680.

nennen, aus dem Harne eines Falls von acuter Leberatrophie dargestellt. Der Harn wurde eingedampft, die Mutterlauge von dem auskrystallisirten Tyrosin und Leucin abgegossen mit absolutem Alkohol gefällt, die alkoholische Lösung verdunstet und mit Aether erschöpft. In dem dünnflüssigen Verdunstungsrückstande der Aetherlösung bildeten sich lange Nadeln neben braunen öligen Tropfen, die abfiltrirt wurden. Das Filtrat wurde erst mit Bleizuckerlösung, die einen flockigen Niederschlag erzeugte, dann mit Bleiessig gefällt, der allmälig krystallinisch körnig abgeschiedene Niederschlag abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus der filtrirten eingedampften Flüssigkeit schieden sich zolllange, seideglänzende farblose, sehr biegsame Nadeln ab. Nach wiederholtem Umkrystalliren enthielt die Säure 4 bis 4,5 pCt. Krystallwasser, welches bei 130° völlig entwich und die trockne Säure zeigte dann den constanten Schmelzpunkt 162°. Sie löste sich leicht in warmem, weniger in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und in Aether. Beim Erhitzen mit Aetzkalk wurde Phenol erhalten. Ihr Kalksalz bildet farblose glasglänzende Nadeln von der Zusammensetzung $(C_8H_7O_4)_2$ Ca + 2 $H_2O$.

**Haematin.**

Zu §§. 123. und 154.

Bei der Behandlung mit kohlensauren Alkalien auch in verdünnter Lösung in der Hitze, besonders aber bei der Erhitzung der Lösung in Aetzalkalien, endlich auch beim Stehen einer Lösung von Haematin in nicht sehr schwacher alkalischer Lösung erleidet das Haematin eine leichte Veränderung, die sich an seinem Verhalten gegen reducirende Substanzen am Besten erkennen lässt aber auch durch ein Weiterrücken des Absorptionsstreifens, den diese Lösungen im Spectrum bewirken, von C nach D hin bemerkbar wird. Vor dieser Veränderung wird das Haematin bewahrt, wenn die Lösung etwas Albuminstoffe enthält. Das nicht veränderte Haematin in schwach alkalischer und sehr verdünnter Lösung mit Schwefelammonium oder mit ammoniakalischer Eisen- oder Zinnoxydullösung versetzt giebt im Spectrum sehr scharf die beiden in Fig. 8. Seite 222. No. 4. scizzirten Streifen, welche beim Schütteln der Lösung mit Luft schwächer werden oder fast ganz verschwinden, beim Stehen in der Ruhe wieder deutlich hervortreten.

Haemoglobin mit Essigsäure oder besser Salzsäure als braunes Coagulum gefällt, dann in verdünnter Natronlauge wieder gelöst, giebt in sehr verdünnter Lösung diese Streifen des reducirten Haematin, welche STOKES zuerst beschrieben hat, sehr deutlich, schüttelt man mit Luft, so treten zwei Absorptionsstreifen auf, welche völlig identisch mit denen des

Haemoglobin scheinen, während die des reducirten Haematin verschwinden. Diese Reaction tritt auch nach dem Kochen der Flüssigkeit und Wiedererkalten noch ein; ist die Lösung sehr verdünnt, so sieht man vielleicht nur den einen Streifen des reducirten Haematin und wenn dann beim Stehen der Lösung die beiden Streifen des Haemoglobin wieder verschwinden und in dem hellen Zwischenraume zwischen ihnen der Hauptstreifen des reducirten Haematin auftritt, so erhält man eine Reaction, die der des Oxyhaemoglobin bei seiner Reduction zu Haemoglobin sehr ähnlich ist und eigentlich von dieser sich nur durch die geringe Ausbreitung, Dunkelheit und Schärfe der Conturen, welche den Streifen des reducirten Haematin auszeichnen, unterscheidet. Nie ist es dem Verfasser geglückt, diese Erscheinungen, welche dem Haemoglobinverhalten gleichen, an isolirtem Haematin zu produciren, selbst nicht nach Zusatz von Eiereiweiss, und doch scheint es kaum glaublich, dass ein Wenig Haemoglobin in diesen Fällen der Zersetzung entgangen wäre, was freilich bei Einwirkung der Essigsäure ohne Erhitzen fast stets der Fall ist und die beschriebene Erscheinung am Einfachsten erklären würde.

Das reducirte Haematin ist im Grossen sehr schwer darzustellen und ausserordentlich veränderlich. Durch Schwefelammonium, Natriumamalgam sowie durch Zinkstaub und Natronlauge in der Hitze kann man noch andere Reductionsproducte aus dem Haematin darstellen, von denen der eine Körper in verdünnte Säuren mit purpurrother Farbe löslich ist, während der andere wasserstoffreichere mehr braune Farbe besitzt, aber bei allen diesen Reactionen tritt das Eisen aus der Verbindung aus. Durch Oxydationen erhält man im Gegensatz zu den Reductionsproducten nur farblose Substanzen gleichfalls unter Austritt des Eisens aus der Verbindung. Alle Reductionsproducte zeigen in saurer oder alkalischer Lösung schöne Absorptionsspectra.

## Albuminstoffe.

Zu §. 140.

EICHWALD*) ist durch Untersuchungen über die Eiweissstoffe des Blutplasma und der Transsudate zu der Ansicht geführt, dass ein Serumalbumin nicht existire, dass vielmehr im Blutserum nur Paraglobulin und Syntonin enthalten seien. Die von ihm beobachteten Erscheinungen sind aber aus den in den §§. 140.—145. angegebenen Eigenschaften des Serumalbumin und der Globuline sehr wohl erklärlich und die Existenz von Syntonin in thierischen Flüssigkeiten ausser dem Mageninhalte entschieden zu leugnen.

*) Petersburg. med. Zeitschr. 1869. Bd. 15. Heft 4. S. 239.

## Bestimmung des Albumingehaltes im Harne.

Zu §. 198.

Sowie früher HAEBLER hat jetzt BORNHARDT *) durch Bestimmung des Unterschiedes im spec. Gewichte des Harns vor und nach der Coagulation des Albumins durch Erhitzen und Filtriren den Albumingehalt zu bestimmen gesucht. Dies Verfahren wäre zwar entschiedener Verbesserung fähig, auch wäre eine richtigere Berechnung der Resultate leicht zu erreichen, aber dies Verfahren ist schon deshalb zu verwerfen, weil die Differenzen im spec. Gewichte des Harns wegen des niedrigen spec. Gewichts des Albumins und geringem Gehalt des Harns daran den Fehlergrenzen fast immer nahe sind und bei 0,3 pCt. Albumingehalt schon weit in dieselben hineinfallen.

## Bestimmung des oxalsauren Kalkgehalts im Harne.

Zu §. 205.

SCHULTZEN **) versetzt den Harn mit Chlorcalcium, um das den oxalsauren Kalk lösende saure phosphorsaure Natron zu zersetzen. Der nach dem Abdampfen und Extraction mit Alkohol erhaltene Rückstand wird mit verdünnter Essigsäure zur Lösung des phosphorsauren Kalks behandelt. Durch Glühen der rückständigen Substanz erhält man den der Oxalsäure zugehörigen Kalk.

## Hauttalg, Ohrenschmalz.

Zu §. 261. Anmerkung.

Nach PETREQUIN ***) besteht das Ohrenschmalz aus Olein, Stearin, ziemlich viel Kaliseifen, einem in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Stoff; der noch Kali, Natron und Kalk enthält und etwa 10 pCt. Wasser. Im Alter wird das Ohrenschmalz trockner unter Abnahme der in Alkohol löslichen Stoffe.

C. SCHMIDT †) fand den in einer Cutistasche eingedickten Hauttalg zusammengesetzt aus Wasser, 31,7 pCt., Butter-, Baldrian-, Capronsäure 1,2 pCt., Palmitin und Spuren von Cholesterin 4,2 pCt., Epithel und Albuminate 61,8 pCt., Mineralsalze 1,2 pCt.

---

*) Berlin. Klin. Wochenschr. 1869. No. 34. S. 364.

**) REICHERT u. DUBOIS REYMOND Arch. 1869. S. 719.

***) Compt. rend. 1869. p. 940.

†) A. VOGEL, Deutsch. Arch. f. klin. Med. 1869. V. S. 522.

# Tabelle I.

**Volumina und specifische Gewichte des Wassers bei den verschiedenen Temperaturen nach Kopp.**

| Tempe-ratur. Grade. | A. Volumen des Wassers (bei 0° = 1). | B. Spec. Gewicht des Wassers. (bei 0° = 1). | Tempe-ratur. Grade. | A. Volumen des Wassers (bei 0° = 1). | B. Spec. Gewicht des Wassers. (bei 0° = 1). |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1,00000 | 1,000000 | 17 | 1,00101 | 9,829909 |
| 1 | 0,99995 | 1,000053 | 18 | 1,00118 | 0,998817 |
| 2 | 0,99991 | 1,000092 | 19 | 1,00137 | 0,998631 |
| 3 | 0,99989 | 1,000115 | 20 | 1,00157 | 0,998435 |
| 4 | 0,99988 | 1,000123 | 21 | 1,00178 | 0,998228 |
| 5 | 0,99988 | 1,000117 | 22 | 1,00200 | 0,998010 |
| 6 | 0,99990 | 1,000097 | 23 | 1,00223 | 0,997780 |
| 7 | 0,99994 | 1,000062 | 24 | 1,00247 | 0,997541 |
| 8 | 0,99999 | 1,000014 | 25 | 1,00271 | 0,997293 |
| 9 | 1,00005 | 0,999952 | 26 | 1,00295 | 0,997035 |
| 10 | 1,00012 | 0,999876 | 27 | 1,00319 | 0,996767 |
| 11 | 1,00021 | 0,999785 | 28 | 1,00347 | 0,996489 |
| 12 | 1,00031 | 0,999686 | 29 | 1,00376 | 0,996202 |
| 13 | 1,00043 | 0,999572 | 30 | 1,00406 | 0,995908 |
| 14 | 1,00056 | 0,999445 | 35 | 1,00570 | |
| 15 | 1,00070 | 0,999306 | 40 | 1,00753 | |
| 16 | 1,00085 | 0,999155 | | | |

# Tabelle II.

**Atomgewichte der Elemente, welche in diesem Handbuche in Rechnung kommen.**

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Barium | 137,00. | Kupfer | 63,40. | Quecksilber | 200,000 |
| Calcium | 40,00. | Lithium | 7,00. | Sauerstoff | 16,00. |
| Chlor | 35,46. | Magnesium | 24,00. | Schwefel | 32,00. |
| Eisen | 56,00. | Mangan | 55,00. | Silber | 108,00. |
| Fluor | 19,00. | Natrium | 23,00. | Silicium | 28,00. |
| Kalium | 39,11. | Phosphor | 31,00. | Stickstoff | 14,00. |
| Kohlenstoff | 12,00. | Platin | 197,88. | Wasserstoff | 1,00. |

**Verhältnisszahlen zur Berechnung der Zusammensetzung von Aschen u. s. w. aus den einzelnen Bestimmungen.**

| | |
|---|---|
| Chlorsilber : Chlor<br>$AgCl$ $Cl$ | = 1 : 0,24724 |
| Chlorsilber : Chlorwasserstoff<br>$AgCl$ $HCl$ | = 1 : 0.25421 |
| Chlorsilber : Chlornatrium<br>$AgCl$ $NaCl$ | = 1 : 0,40752 |
| Schwefelsaurer Baryt : Schwefelsäure<br>$SBaO_4$ $SO_3$ | = 1 : 0,34335 |
| Schwefelsaurer Baryt : Barium<br>$SBaO_4$ $Ba$ | = 1 : 0,58790 |
| Schwefelsaurer Baryt : Schwefel<br>$SBaO_4$ $S$ | = 1 : 0,13734 |
| Kaliumplatinchlorid : Kali<br>$K_2PtCl_6$ $K_2O$ | = 1 : 0,19272 |
| Kaliumplatinchlorid : Chlorkalium<br>$K_2PtCl_6$ $2KCl$ | = 1 : 0,30507 |
| Kali : Kalium<br>$K_2O$ $K_2$ | = 1 : 0,83018 |
| Ammoniumplatinchlorid : Ammoniak<br>$(NH_4)_2PtCl_6$ $2NH_3$ | = 1 : 0,07614 |
| Platin : Ammoniak<br>$Pt$ $2NH_3$ | = 1 : 0,17182 |
| Chlornatrium : Natron<br>$2NaCl$ $Na_2O$ | = 1 : 0,53022 |

| | |
|---|---|
| Natron : Natrium ($Na_2O$ : $Na_2$) | = 1 : 0,74190 |
| Kohlensaurer Kalk : Kalk ($CCaO_3$ : $CaO$) | = 1 : 0,56000 |
| Kohlensaurer Kalk : Oxalsaurer Kalk ($CCaO_3$ : $C_2CaO_4H_2O$) | = 1 : 1,46000 |
| Kalk : Calcium ($CaO$ : $Ca$) | = 1 : 0,71429 |
| Kohlensäure : Kohlensaurer Kalk ($CO_2$ : $CCaO_3$) | = 1 : 2,27273 |
| Pyrophosphorsaure Magnesia : Magnesia ($P_2Mg_2O_7$ : $2\,MgO$) | = 1 : 0,36036 |
| Magnesia : Phosphorsaure Magnesia ($3MgO$ : $P_2Mg_3O_8$) | = 1 : 2,18333 |
| Magnesia : Magnesium ($MgO$ : $Mg$) | = 1 : 0,60030 |
| Pyrophosphorsaure Magnesia : Phosphorsäure ($P_2Mg_2O_7$ : $P_2O_5$) | = 1 : 0,63964 |
| Phosphorsaures Eisenoxyd : Phosphorsäure ($2(PFeO_4)$ : $P_2O_5$) | = 1 : 0,47020 |
| Phosphorsäure : Phosphorsaures Natron ($P_2O_5$ : $2(PNa_2HO_4)$) | = 1 : 2,00000 |
| Phosphorsäure : Phosphorsaurer Kalk ($P_2O_5$ : $P_2Ca_3O_8$) | = 1 : 2,18310 |
| Phosphorsaures Eisenoxyd : Eisenoxyd ($2(PFeO_4)$ : $Fe_2O_3$) | = 1 : 0,52980 |
| Eisenoxyd : Eisen ($Fe_2O_3$ : $Fe_2$) | = 1 : 0,70000 |
| Mangansulphür : Mangan ($MnS$ : $Mn$) | = 1 : 0,63218 |
| Kupferoxyd : Kupfer ($CuO$ : $Cu$) | = 1 : 0,79849 |
| Fluor : Fluorcalcium | = 1 : 2,05263 |

## Erklärung der Farbendrucktafel.

Die Abbildung 1. stellt das Spectrum des Sonnenlichtes mit den hauptsächlichsten FRAUENHOFER'schen Linien und Liniengruppen dar. Auf dieses Spectrum gleichsam als Maassstab beziehen sich alle folgenden Spectra, so dass jeder Theil der letzteren genau gleiche Brechbarkeit also auch gleiche Farbe wie der in derselben verticalen Linie darüber stehende Theil dieses Sonnenspectrums zeigt.

2. erläutert das Spectrum des Lichtes glühender Kaliumverbindungen. Die Linie im Roth ist die deutlichste, auch bei geringen Spuren noch erkennbare; die mit β bezeichnete violette Linie ist nur beim intensiven Leuchten der Kaliumdämpfe hell und scharf hervortretend.

Das Spectrum 3. der Natriumverbindungen besteht eigentlich allein aus einer intensiv leuchtenden gelben bei hinreichender Dispersion doppelten Linie von der Brechbarkeit der Doppellinie D im Sonnenspectrum.

Die Lithiumverbindungen zeigen 4. bei stärkerem Leuchten ihrer Dämpfe eine etwas matte gelbe Linie neben einer intensiven auch bei sehr geringen Spuren von Lithium in der Flamme noch deutlich erkennbaren rothen Linie.

Die Verbindungen von Calcium geben beim starken Leuchten ihrer Dämpfe das in 5. dargestellte Spectrum, bei schwächeren nur die beiden Streifen α und β deutlich.

No. 6. giebt eine Darstellung der Absorptionsstreifen, welche im Spectrum des Sonnenlichtes bei seinem Durchgang durch Oxyhaemoglobinlösungen entstehen und No. 7. den breiteren einfachen Absorptionsstreifen des reducirten Haemoglobin. Hinsichtlich dieser beiden letzteren Spectra vergl. Seite 217. und 221.

# Alphabetisches Register.

## A.



## B.

## C.



## D.



## E.

## F.



## G.

## H.



## I.



## K.

## L.



## M.



## N.

## S.



## T.

## U.



## V.



## W.



## X.

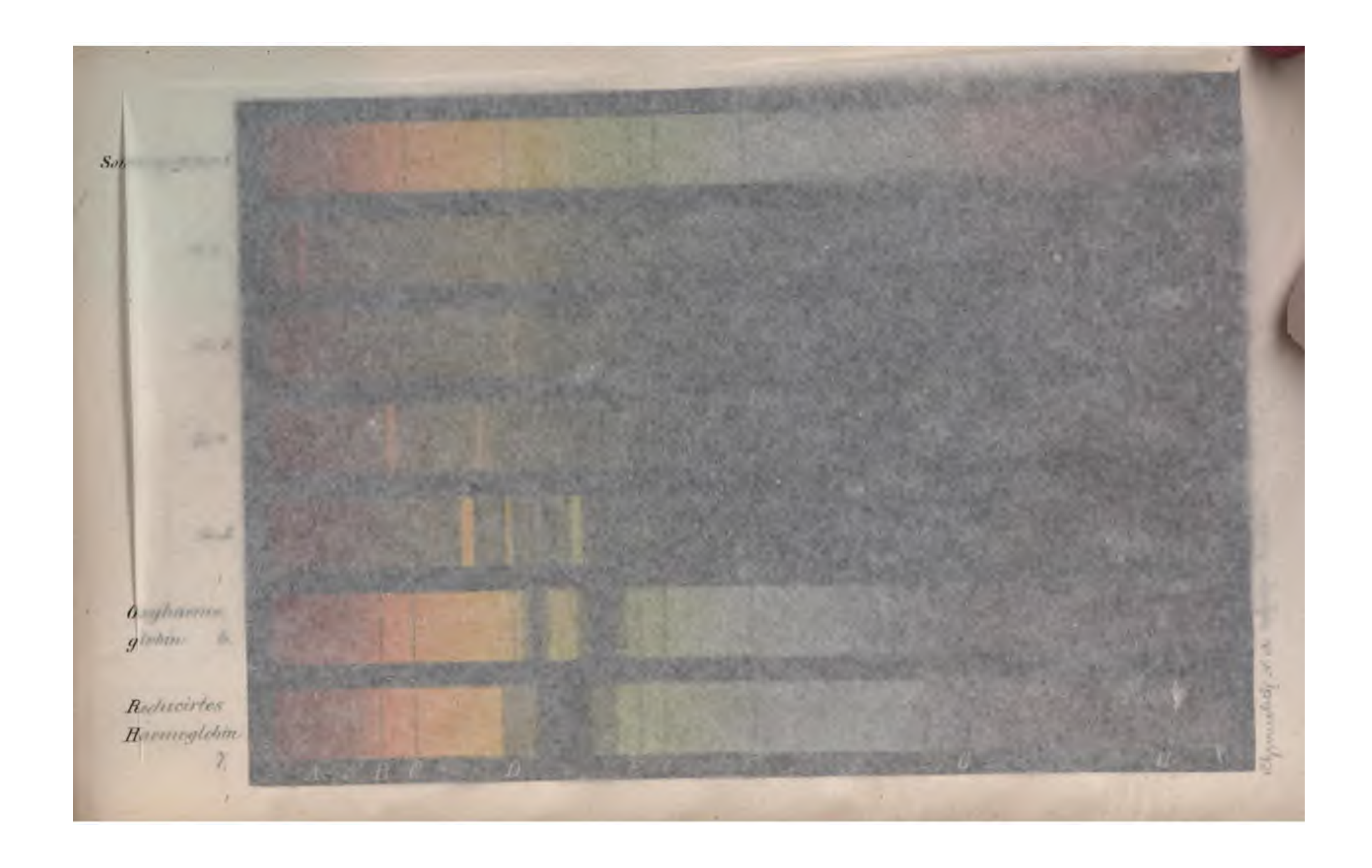


## Z.

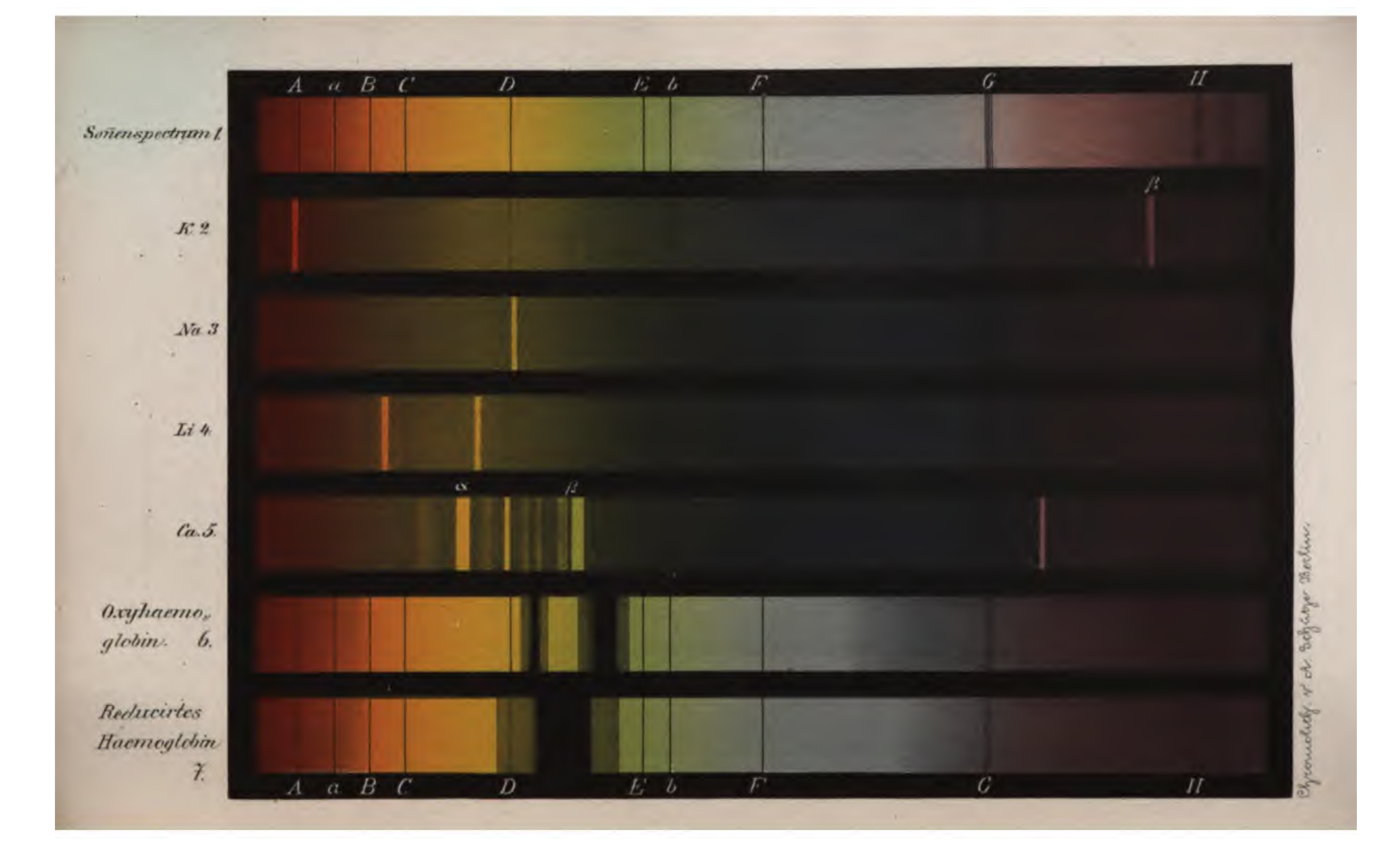




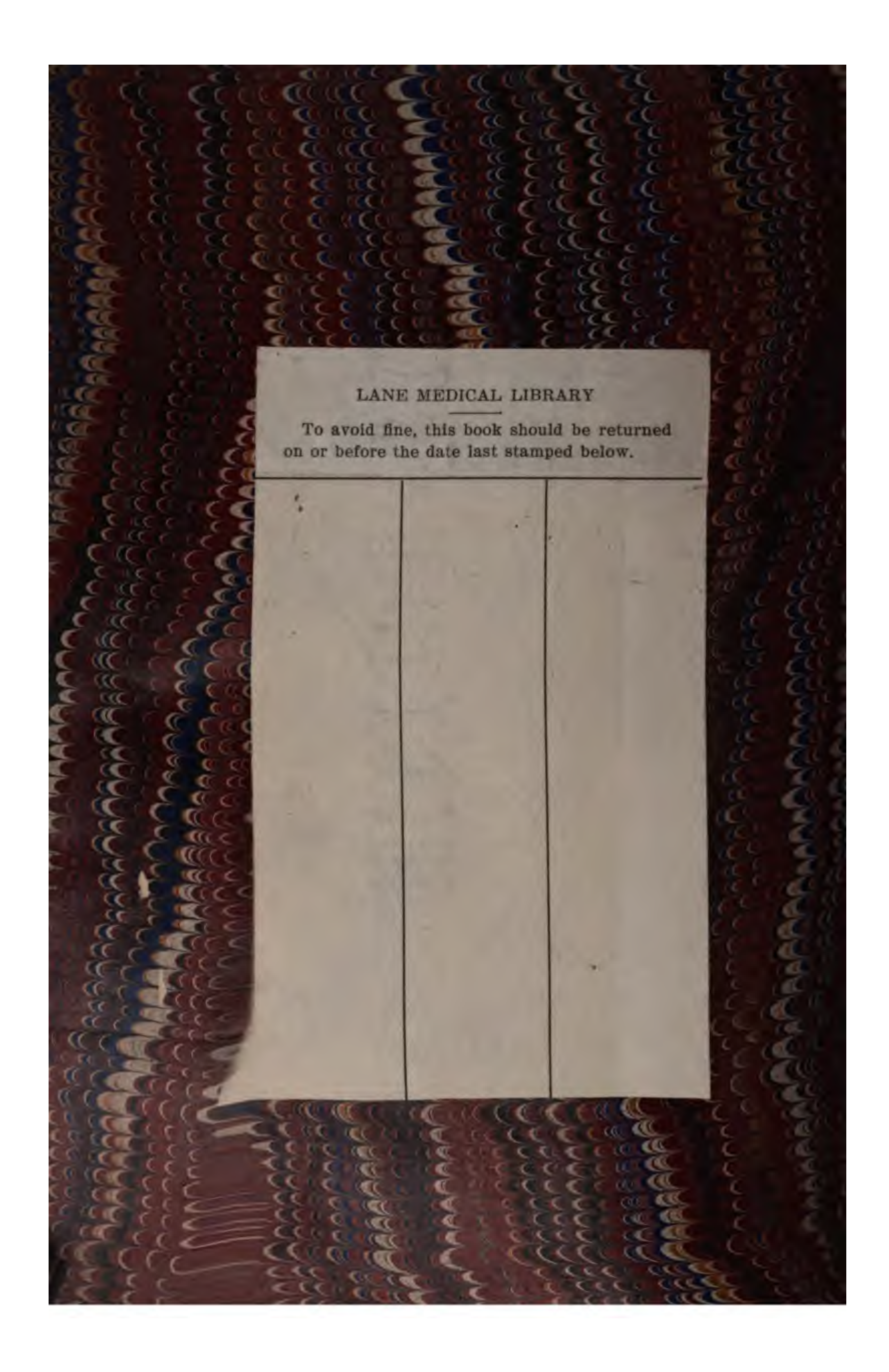
Wilhelm Gronau's Buchdruckerei in Berlin



Oxyhaemoglobin 6.
Reducirtes Haemoglobin 7.
A B C D E F G H



A a B C D E b F G H
Sonnenspectrum 1.
K. 2
β
Na 3
Li 4
Ca. 5.
α
β
Oxyhaemo-
globin. 6.
Reducirtes
Haemoglobin
7.
A a B C D E b F G H
Chromolith. v. A. Schütze Berlin.





F514 Hoppe-Seyler, Felix.
H791 Handbuch der physio-
1870 logisch- und pathologisc
chemischen Analyse.
DATE DUE
7795

